

# THÈSES

PRÉSENTÉES EN VUE DE L'OBTENTION

DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

JEAN MICHAUD

Licencié ès-sciences

(Laboratoire de l'Institut du Pin - Institut des Recherches agronomiques)

---

PREMIÈRE THÈSE ;

Contributions à la Connaissance chimique du Bois de Pin maritime

DEUXIÈME THÈSE ;

ISOTOPIE ET ISOTOPES

Soutenues le 7 Novembre 1925 devant la Commission d'Examen

MM. L. RICHARD *Président*

G. DUPONT  
E. AUBEL } *Examinateurs*



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

10 — Rue Frère — 10

—  
1925





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



# THÈSES

PRÉSENTÉES EN VUE DE L'OBTENTION

DU TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

JEAN MICHAUD

Licencié ès-sciences

(Laboratoire de l'Institut du Pin - Institut des Recherches agronomiques)

---

PREMIÈRE THÈSE :

Contributions à la Connaissance chimique du Bois de Pin maritime

DEUXIÈME THÈSE ;

ISOTOPIE ET ISOTOPES

Soutenues le 7 Novembre 1925 devant la Commission d'Examen

MM. L. RICHARD *Président*

G. DUPONT }  
E. AUBEL } *Examineurs*



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

10 — Rue Frère — 10

—  
1925

# UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

## FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

*Doyen*..... COUSIN..... Calcul infinitésimal.

GAYON

*Doyens* PADÉ ..... Recteur de l'Académie de Dijon.  
*honoraire.* PICARD..... Astronomie approfondie.  
FALLOT ..... Géologie et Minéralogie.

*Professeurs* } VÈZES  
*honoraire.* } BÉNARD

*Professeurs.* { KUNTSLER .. Anatomie comparée et Embryologie.  
SAUVAGEAU. Botanique.  
VIGOUROUX .. Chimie industrielle.  
DEVAUX..... Physiologie végétale.  
DELASSUS .. Mécanique.  
GUINCHANT.. Physique générale.  
RICHARD.... Chimie organique.  
FOCH..... Physique expérimentale.  
BOUNHIOL... Zoologie et Physiologie animale.  
DUPONT..... Chimie minérale.  
CHAIINE.  
TROUSSET.

*Secrétaire* .. BENOIST.



*A Mon Père*

*A Ma Mère*

*Aux Miens*

*A mes Amis*



*A*

*Monsieur le Professeur Dupont*

*Hommage de mon affectueuse reconnaissance*



1<sup>re</sup> THÈSE

---

CONTRIBUTIONS A LA CONNAISSANCE CHIMIQUE  
DU BOIS DE PIN MARITIME



## INTRODUCTION

---

Les conditions économiques de l'après guerre nous font le devoir impérieux de tirer le plus grand parti de nos ressources nationales.

Or, il est parmi tant d'autres un marché presque complètement tenu par l'Etranger dont il faut nous affranchir, c'est celui des pâtes de bois et de leurs dérivés. Nous importons annuellement en France 220.000 tonnes de pâtes chimiques et nous en fabriquons seulement 35.000 tonnes.

Cette insuffisance de fabrication est sensible et l'on doit en combler une partie en utilisant l'arbre qui donna la salubrité puis la prospérité à toute une région française : c'est le pin maritime.

A l'heure actuelle, on peut dire que cette essence convenablement traitée, fournit une cellulose au moins égale en qualité à celle des bois du Nord. La résine, que l'on a cru être obstacle à son utilisation papetière, n'existe que dans une proportion à peine supérieure à celle des autres résineux employés en papeterie — exception faite pour le bois dit « gemmé ».

La présence dans le pin de cette résine présente par ailleurs un grand intérêt pour une industrie également embryonnaire en France : c'est la distillation en vase clos. Là encore le pin maritime peut donner des produits de grand intérêt capables de concurrencer ceux qu'exportent les pays Scandinaves.

Si l'utilisation pratique du pin maritime donne

de bons résultats, il est indispensable d'en étudier la composition chimique pour préciser les points de comparaison avec les autres conifères et pour en dégager certaines particularités. En effet, le pin maritime est soumis au gemmage et l'on comprend que ce traitement brutal puisse modifier considérablement sa composition.

Nous nous sommes donc attachés à analyser, puis à doser les constituants de ce bois, en admettant une classification peut être arbitraire de ses éléments, mais en concordance avec les études chimiques faites sur le bois(1). On peut dire que les constituants principaux d'un bois résineux sont :

- I. — Les matières résineuses.
- II. — 1° Lignine;  
2° Hemicelluloses;  
3° Celluloses.

On peut également comprendre parmi les constituants : l'eau, les cendres, qui, bien qu'elles ne soient que le résidu de calcination de complexes organométalliques, existent dans le bois.

Tous les échantillons de pin maritime que nous étudierons ont été coupés en hiver et séchés à l'air pendant un an (pour les bois dits secs).



---

(1) En particulier par le « Forest Laboratory Products », Madison U. S. A.

## COMPOSITION ELEMENTAIRE

---

Une analyse organique faite sur un bois de 30 ans fraîchement coupé, séché à l'étuve pendant 4 heures à 105° nous a donné :

0,2053 gr. de bois; cendres 0,0075.

0,1144 gr. H<sup>2</sup>O, soit 0,0127 gr. H, d'où 6,13 % H.

0,3696 gr. CO<sup>2</sup>, 0,1008 C, 49,1 % C, 0,323 cendres %.

D'autre part, une détermination au Kjeldahl nous a fourni la teneur en azote. x

$$X = \frac{1.401 \times t}{a} \quad \begin{array}{l} t = 0,5 \text{ c.c., H}_2\text{SO}_4 \text{ N/1.} \\ a = 1,4118 \text{ gr. de bois.} \end{array}$$

Soit : A<sup>2</sup> = 0,496 %.

On peut donc donner comme composition organique du bois de pin :

C = 49,1 %

H = 6,13 %

O = 43,96 %

N = 0,49 %

Mat.-Min. = 0,32 %

En opérant sur un bois abattu en hiver, nous avons trouvé une composition qui est à peu près la même pour tous les arbres non écorcés :

40 % d'eau,

1 % de cendres,

59 % de principes élémentaires.

Nous allons voir l'un après l'autre ces trois groupes de corps entrant dans la composition du bois

et dans le dernier nous distinguerons entre les matières constituant la structure même des cellules (hémicelluloses, matières pectiques, lignine, cellulose) et les matières résineuses qui ne s'y trouvent qu'anormalement occluses.

Tel sera le plan de l'étude suivante :

- I. L'eau.
- II. Les matières minérales.
- III. 1° Oléorésines;  
2° Hemicelluloses,  
Produits d'hydrolyse,  
Lignine,  
Cellulose.



## L'EAU

---

La teneur en eau du bois a une grosse importance, tant au point de vue théorique, que pratique.

Dans le premier cas, comme le pourcentage en eau est essentiellement variable avec l'état hygrométrique de l'air, toute détermination ou analyse effectuée sur le bois doit être ramenée à un terme de comparaison : le bois absolument sec. De là, la nécessité de faire subir à la matière première un étuvage de quatre heures à 105-106°, en ayant soin de renouveler les surfaces exposées à l'air chaud. Ce bois ainsi traité a l'inconvénient de reprendre l'humidité atmosphérique très rapidement et l'on doit opérer à l'abri absolu de l'air à l'aide des fioles à tares de 2 à 5 grs. de contenance, ce qui est suffisant pour beaucoup d'analyses. Schorger(1) dose l'eau à l'aide du xylol par distillation.

Au point de vue pratique, la teneur en eau a une grande influence dans l'utilisation des bois. Dans la carbonisation, elle demande des calories pour sa distillation et dilue les jus pyroligneux. De plus, l'eau entraîne l'essence de térébenthine, ce qui nécessite sa condensation dès le début de l'opération.

### **Teneur en eau du bois frais.**

Le bois de pin frais contient de 35 à 50 % d'eau dans ses parties aériennes. Les racines en contiennent un peu plus, de 50 à 55 %. Les chiffres se rapportant à la teneur en eau sont donnés aux tableaux II, III et IV, chapitre Oléorésines.

Le bois a été abattu en hiver, c'est-à-dire à la période où la circulation de la sève est arrêtée.

Il est à remarquer que les bois âgés contiennent moins d'eau par suite de leur lignification. De même, l'aubier est plus riche en eau que le cœur.

Le bois sec, c'est-à-dire abattu depuis un an au moins contient de 12 à 15 %. Mais si ce même bois est laissé aux intempéries, il peut absorber ainsi que nous l'avons constaté sur un chantier des Landes jusqu'à 60 et 80 % de son poids.

Pour avoir une idée de la perte en poids d'un tronc de pin, nous avons laissé à l'air trois échantillons de poteaux de mine, l'un écorcé, le second non écorcé, le troisième fendu en quatre.

---

| Perte en poids % au bout de : |         |           |       |
|-------------------------------|---------|-----------|-------|
|                               | Un mois | Deux mois | Un an |
| I                             | 31,4    | 35,2      | 50,4  |
| II                            | 8,9     | 12,14     | 50,8  |
| III                           | 31,3    | 38,5      | 50,3  |

---

Le résultat final est le même, mais l'arbre protégé par son écorce a conservé son eau plus longtemps.

### Eau de constitution.

Si nous soumettons un bois déjà séché à l'étuve, ainsi qu'il est dit plus haut à l'action de la chaleur à 150-160°, il y a départ de produits volatils composés d'eau à odeur pyroligneuse. La perte en poids dans ce cas est de 15 %, mais il y a déjà en décomposition des cellules. C'est la première phase que l'on trouve dans la carbonisation du bois, dite phase de déshydratation.

---

## LES MATIÈRES MINÉRALES

Lorsque l'on brûle du bois de pin, il reste une certaine quantité de cendres : ce sont les combinaisons salines du bois qui ont été transformées en sels minéraux. La composition et la teneur de ces cendres peuvent présenter quelque intérêt au point de vue de l'emploi de ce sous produit et de la croissance de l'arbre. Le végétal étant soumis à l'influence du sol, il en absorbe les principes qui lui sont nécessaires.

C'est ainsi que Fliche et Grandeau (2) ont mis en évidence la variation de la constitution du pin maritime avec la nature du sol où il croit.

Teneur en cendres % (rameaux non écorcés),  
 Sol crayeux, 1,53,  
 Sol siliceux, 1,32.

### Variation de la teneur

avec les diverses parties d'un même arbre.

De l'ensemble des combustions que nous avons faites, il ressort que la teneur moyenne en cendres est de 0,6 %.

|                          |       |                  |
|--------------------------|-------|------------------|
| Pommes.....              | 0,516 | Cendres vertes   |
| Aiguilles.....           | 1,90  |                  |
| Rameaux.....             | 1,20  | Cendres brunes   |
| Branches (écorcées)..... | 0,637 |                  |
| Tronc de 110 ans.....    | 0,534 |                  |
| Tronc de 60 ans.....     | 0,680 |                  |
| Racine pivotante.....    | 0,174 | Cendres blanches |
| Ecorce.....              | 1,460 |                  |

Le fait est connu que les parties aériennes et l'écorce de l'arbre sont de plus en plus riches en matières minérales, comme si la circulation de la sève produisait une concentration de ses sels dans celles-ci.

Les colorations des cendres indiquent que les aiguilles sont plus riches en fer et en manganèse et que les racines contiennent les alcalino-terreux. Pichard(3) rencontre beaucoup de manganèse dans les aiguilles, peu dans l'écorce. Gabriel Bertrand(4) signale également le manganèse et croit que sa présence favorise l'action des oxydases chez beaucoup de végétaux. Nous pensons, après avoir cherché le manganèse dans le bois de tronc, qu'il peut normalement catalyser la formation de la gemme à partir d'une matière mère (5), grâce à une oxydridase.

### Composition des cendres.

Les résultats comparés sont donnés dans le tableau suivant :

| Eléments                        | B et D | F. et G.    |               | J. M. |
|---------------------------------|--------|-------------|---------------|-------|
|                                 |        | Sol crayeux | Sol silicieux |       |
| Si O <sup>2</sup>               | 1,4    | 6,42        | 9,18          | 5,86  |
| H Cl                            |        |             |               | 0,19  |
| H <sup>2</sup> S O <sup>4</sup> | 1,0    | 9,14        | 9,00          | 3,20  |
| H <sup>3</sup> P O <sup>4</sup> | 2,8    |             |               | 10,4  |
| CO <sup>2</sup>                 | 26,8   | 2,07        | 3,83          | 19,5  |
| Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>  | 2,1    |             |               | 1,5   |
| Mn <sup>3</sup> O <sup>4</sup>  |        |             |               | 1,05  |
| Mg O                            | 6,2    | 18,80       | 20,99         | 12,3  |
| Ca O                            | 29,2   | 56,14       | 40,20         | 26,38 |
| K <sup>2</sup> O                | 21,8   | 4,95        | 16,04         | 19,3  |
| Na <sup>2</sup> O               | 11,0   | 2,52        | 19,1          | 2,55  |

Dans un mémoire présenté à la Société des sciences physiques de Bordeaux, Beaudrimont(6) et Delbos ont donné quelques chiffres se rapportant à la teneur en cendres de plusieurs sujets de la flore landaise. Fliche et Grandeau(2) ont également

cherché qu'elle est l'influence de la nature du sol sur la croissance du pin maritime. Nous avons étudié la composition des cendres d'un tronc de pin de 30 ans sec, poussé à Facture (Gironde), tandis que les auteurs précédents avaient pris leurs sujets aux environs de Troyes.

Fliche et Grandeau déduisent de leurs résultats que la présence de la chaux gêne l'assimilation de la potasse. En comparant nos résultats aux leurs, on peut se rendre compte de la différence de la composition des cendres de deux arbres ayant poussé dans des régions différentes. Le pin maritime a besoin de potasse, d'acide phosphorique, et d'alcalino-terreux.

Comme sous produit, ces cendres sont intéressantes, car elles constituent un excellent engrais et malgré le faible rendement à partir de la matière première, elles ne doivent pas être considérés comme rebut.





## OLÉO-RÉSINES

---

Ces produits de constitution des bois sont propres à certaines espèces d'arbres qui sont caractérisés par leurs feuilles aciculaires; il semble prouvé que ces oléo-résines ne jouent aucun rôle dans l'alimentation de la plante, mais qu'elles lui sont nécessaires au point de vue physiologique : en effet, elles défendent l'arbre contre les attaques du milieu ambiant, insectes, champignons, et tous agents pathogènes lorsque sa protection naturelle est insuffisante. Une plaie produite par un instrument tranchant fait sourdre des gouttelettes de ces oléo-résines que l'on peut recueillir. Pour le pin maritime, cette opération est appelée gemmage et l'exsudat obtenu la « gemme ». Par traitement à la vapeur d'eau, il part « l'essence de térébenthine » et il reste une résine la *colophane*. Les arbres morts traités convenablement donnent une huile volatile (essence de térébenthine plus ou moins transformée) et un produit résineux fixe : le brai. Ce sont ces produits que nous avons recherchés dans le pin maritime.

### I. — RESINE OU BRAI

La gemme est constituée en grande partie par ce produit (3/4 environ).

#### 1° Propriétés.

Les résines sont caractérisées par leur poids moléculaire élevé, leur acidité et l'aspect vitreux

particulier qu'elles prennent par fusion. Leur valeur vient de cet état amorphe et de leur transparence. Elles sont contribuées en grande partie par des acides résiniques de formules communes  $C^{20} H^{30} O^2$ , acides pimariques et sapiniques et de 5 % environ de produits neutres « les résènes ». Ces acides forment avec les alcalis des savons solubles dans l'eau. Eux-mêmes sont solubles dans les solvants organiques.

Ces caractères ont été utilisés pour leur dosage dans le bois.

## 2° Dosage.

Le principe consiste à dissoudre la résine par un solvant approprié; nous avons fait choix de l'éther éthylique. L'alcool éthylique, la benzine ont l'inconvénient, ainsi que l'a montré Hagglund, de dissoudre des produits non résineux du bois. D'ailleurs, nous poursuivons plus loin l'étude de cet extrait alcoolique. Pour un même échantillon de pin :

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Alcool, benzine, $C Cl^4$ dissolvent | 6,6 % |
| $(C^2H^5)^2O$ , $S^2C$ .....         | 1,8 % |

On détermine d'abord l'humidité sur 100 grs. de bois (elle ne doit pas être supérieure à 15 %). Puis 120 grammes de copeaux de  $0,5 \times 1 \times 1$  cm. sont épuisés à l'éther dans un appareil de Soxhlet pendant 8 heures. Pour une teneur en résine de plus de 12 %, il faut doubler le temps de l'extraction. L'extrait sec obtenu après évaporation du solvant est pesé. (Il est avantageux d'opérer avec un vase d'Erlenmeyer de 120 cc.).

On a ainsi le poids d'oléo-résines augmenté des cires et des graisses végétales. Le produit est dissous dans l'alcool à 90° puis titré par KOH N/5. Après avoir calculé l'acidité du produit en prenant  $C^{19}H^{29} - COO H = 302$ , nous avons la teneur en acide résinique que l'on rapporte à 100.

Dans un arbre riche en résine, l'extrait doit être

constitué par un produit voisin de la colophane. Pour vérifier ceci, 37 grammes d'oléo-résines extraites d'un tronc de 90 ans ont été traités à la vapeur d'eau à 150°. On a par refroidissement 32 grammes d'un produit plus coloré que celle-là.

Nous avons pris les constantes de ce produit.

|   |                             | Grade | INDICES |                   |       | Insaponifiable |     |
|---|-----------------------------|-------|---------|-------------------|-------|----------------|-----|
|   |                             |       | d'acide | de saponification | éther |                |     |
| 1 |                             | WW    | »       | 154,7             | 182,8 | 28,1           | 6,1 |
| 2 | Colophanes françaises ..... | F     | »       | 155               | 176   | 12             | 5,2 |
| 3 | Oléorésine américaine ..... | F     |         | 147,7             | 162,1 | 15             | 7,3 |
| 4 | Résine extraite ...         | G     |         | 154               | 193   | 39             | 11  |

L'indice d'acide des produits 1 et 4 est très voisin et l'acidimétrie en acide résinique est exacte dans la plupart des cas.

### 3° Teneur en résine du pin maritime.

On a cru pendant longtemps que la teneur était considérable et qu'elle rendait cette essence inutilisable dans la fabrication de la pâte à papier, soit que la pâte fût collée naturellement, soit qu'elle fût souillée par des amas de résine insoluble.

Aussi, en collaboration avec M. G. Dupont (1), avons-nous particulièrement détaillé cette question.

*a) Distribution de la résine dans les parties aériennes fraîches.* — Ces parties sont plutôt pauvres en résines, mais elles présentent une teneur en extrait supérieure à celle qui correspondrait à la teneur en résine. On peut penser que ces produits sont formés de graisses ou de cires présentes dans l'écorce ou dans les feuilles sous forme d'adipocelluloses ou cuto celluloses. (On a trouvé dans le liège la cérine et la subérine) (7). L'étagé des

(1) Cf. G. Dupont et J. Michaud, V<sup>e</sup> Congrès Chim. Indust.

nœuds est riche en acides résiniques, mais il est à remarquer que les nœuds sont les points d'attache de branches mortes et que la gomme doit obturer ces orifices.

|                                            | Humi-<br>dité<br>o/o | Extrait total<br>à l'éther du<br>bois sec<br>o/o | Acide<br>résiniqu.<br>o/o | Essence<br>o/o |
|--------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| Aiguilles vertes .....                     | 50                   | 3,8<br>2,8                                       | 2,1<br>1,9                | 0,20<br>0,20   |
| Rameaux et bourgeons.....<br>(non écorcés) | 50                   | 4,85                                             | 2,26                      | 0,22           |
| Pommes de pin fraîches....                 | 48                   | »                                                | 1,8                       | »              |
| — — sèches .....                           | 14                   | 3,4                                              | 2,5                       | »              |
| Petites branches non écorc.                | 45                   | 4,60                                             | 1,3                       | 0,10           |
| Branches moyennes .....                    | 42,5                 | 3,55                                             | 1,5                       |                |
| (non écorcées) .....                       |                      | 4,0                                              | 0,75                      | 0,10           |
| Grosses branches (D. 6 cm.)                | 35                   | 4,05                                             | 0,80                      | »              |
| Étages de nœuds .....                      | »                    | 5,10                                             | 4,8                       | »              |
| (arbre de 28 ans)                          |                      |                                                  |                           |                |

b) *Le tronc.* — Nous avons deux catégories de sujets : le pin à l'état naturel et l'arbre gemmé. Parmi les autres résineux, peu d'espèces sont soumises à ce traitement. (En Amérique, le *Pinus Palustris* et quelques autres variétés, en Europe le *Pinus Pinea*, le *Pinus Halepensis*). Aussi, si l'on considère l'emploi industriel du bois de pin, cet

|                                  | Humi-<br>dité<br>o/o | Extrait<br>total<br>à l'éther<br>o/o | Acide<br>résiniqu.<br>o/o | Essence<br>o/o |
|----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------|
| Tronc non gemmé } aubier.        | 55                   | 1,2                                  | 0,4                       | 0,70           |
| — 28 ans } cœur ..               | 40,5                 | 1,6                                  | 1,2                       |                |
| — — 19 ans moyenne               | 55                   | 2,7                                  | 0,5                       |                |
| Tronc gemmé { au dessus de       |                      |                                      |                           | 0,3            |
| à 2 cares { la care....          | 45                   | 1,3                                  | 0,51                      |                |
| (27 ans) { au-dessous            |                      |                                      |                           |                |
| de la care.                      | 45                   | 4,25                                 | 2,2                       | 0,9            |
| Tronc 30 ans non gemmé...        |                      | 3,99                                 |                           |                |
| Tronc 60 ans gemm. (2 m. du sol) |                      | 1,62                                 |                           |                |
| Tronc 60 ans gemmé cœur..        |                      | 1,32                                 |                           |                |
| Tronc 60 ans gemmé aubier        |                      | 4                                    |                           |                |
| Tronc 90 ans gemm. (1 m. du sol) | 25                   | 24,4                                 | 16,9                      | 7,5            |

état antérieur impose une sélection, inutile pour les autres conifères employés par l'Industrie chimique.

Le gemmage accroît la teneur en résine dans les parties du tronc touché par le gemmage et le pin non gemmé est pauvre en résine.

On peut le comparer aux sapins et aux conifères américains non gemmés.

| Arbres                         | Auteurs          | H <sup>2</sup> O % | Oléo<br>résines | Huiles<br>volatil. |
|--------------------------------|------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| Pinus Palustris . . . . .      | Schorger         | »                  | 6,32            | 1,30               |
| Pinus Ponderosa . . . . .      | Fleeck et Ritter | 6,42               | 8,52            | »                  |
| Pinus strobus cœur . . . . .   | —                | 2,9                | 3,62            | »                  |
| Pinus strobus aubier . . . . . | —                | 3,9                | 5,46            |                    |
| Pinus sylvestris . . . . .     | Hugo Muller      | 12,87              | 1,63            |                    |
| Picea canadensis . . . . .     | —                | »                  | 1,36            |                    |
| Picea excelsa . . . . .        | —                | 13,87              | 9,97            |                    |
| Pseudotsuga taxifolia          | Fleeck et Ritter | »                  | 1,02            |                    |
| Pinus maritima (n.g.)          | M. Jaffard       | 12,0               | 7,18            |                    |
| Pinus maritima (g.) . . . . .  | —                | 12,6               | 14,6            |                    |
| Pinus maritima (n.g.)          | J. M.            | 0                  | 2,7             | 0,7                |

Le pin maritime non gemmé a une teneur supérieure à celle des sapins (2, 7 et 1,87), mais inférieure à celle de ses congénères. Il semble que si l'on veut des bois pauvres en résines, il faut choisir des arbres jeunes.

Il était intéressant de connaître la distribution de la résine au voisinage de la carre. Dans ce but, nous avons étudié un tronc de 30 ans frais, gemmé à deux « carres » (1) sur les deux faces opposées (fig. 1). Sur la hauteur des carres, le tronc a été divisé en cinq zones.

Partie 1 : carre Nord, parallépipède, épaisseur 2cm., largeur, 6, longueur 25 à 30.

Partie 2 : carre Sud, prisme triangulaire (8 cm. sur chaque côté de base).

(1) Terme employé pour désigner la plaie faite à l'arbre par le résinier.

Partie 3 : cylindre de 4 cm. de diamètre.

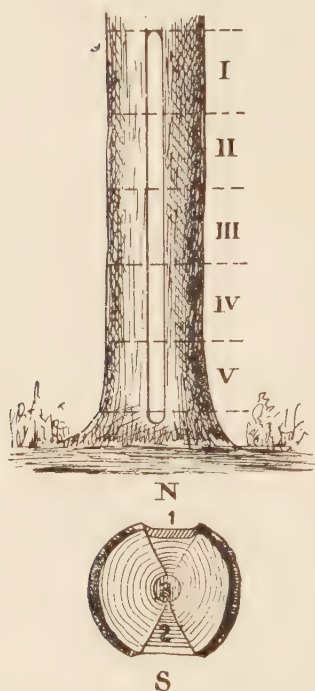


Fig. 1 et 2

| Prélevements      | Extrait total<br>‰ | Acide résiniq.<br>‰ |
|-------------------|--------------------|---------------------|
| Zone I            |                    |                     |
| 1 surface .....   |                    | 0,2                 |
| 2 zone moyenne .. | 7,6                | 0,4                 |
| 3 cœur .....      | 0,55               | 0,33                |
| Zone II           |                    |                     |
| 1 .....           | 0,62               | 0,27                |
| 2 .....           | 1,15               | 5,7                 |
| 3 .....           | 3,50               | 1,3                 |
| Zone III          |                    |                     |
| 1 .....           |                    | 0,35                |
| 2 .....           | 9,3                | 6,15                |
| 3 .....           | 3,9                | 2,0                 |
| Zone IV           |                    |                     |
| 1 .....           | 1,2                | 0,4                 |
| 2 .....           | 8,0                | 6,25                |
| 3 .....           | 3,8                | 2,4                 |
| Zone V            |                    |                     |
| 1 .....           | 2,9                | 1,95                |
| 2 .....           | 11,9               | 7,9                 |
| 3 .....           | 6,2                | 3,8                 |

De ces résultats, on peut conclure :

1° C'est au voisinage immédiat de la carre qu'il y a le moins de résine et le cœur est moins riche que les parties intermédiaires.

2° La teneur en un point est en raison inverse de sa hauteur au dessus du sol. La résine est localisée dans les couches profondes au-dessous de la carre. Au voisinage de la carre et dans la partie supérieure découverte à chaque « piquage » (opération qui consiste à allonger la carre vers le haut), la résine a pu s'écouler vers l'extérieur. Dans les parties internes, la gomme secrétée par les cellules résinogènes se trouve arrêtée par engorgements des

canaux résinifères. On peut ainsi expliquer l'aspect de la coupe d'un tronc gemmé (fig. 3).



Fig. 3

Coupe de pin gemmé montrant les zones de bois riche en résine à l'arrière des vieilles carres.

c) *La souche*. — Les déterminations ont été effectuées sur des souches provenant d'arbres gemmés ou non, saines ou altérées.

|                                                                                                        |                  | Humidité<br>% | Extrait<br>total<br>% | Acide<br>résiniq<br>% | Essence<br>% |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| Souche de<br>30 ans (pin non<br>gemmé)                                                                 | Collet.....      | 55            |                       | 0,56                  | 0,30         |
|                                                                                                        | Cœur.....        | 52,5          | 2,0                   | 0,6                   | 0,20         |
|                                                                                                        | Racine traçante  | 50,0          | 7,85                  | 4,5                   | 0,20         |
|                                                                                                        | Petite racine .. | 50,0          | 5,15                  | 1,6                   | —            |
| Souche de<br>3 ans (pin<br>gemmé à 4<br>carres)                                                        | Collet.....      |               |                       | 1,6                   | —            |
|                                                                                                        | Cœur.....        |               |                       | 12,8                  | —            |
|                                                                                                        | Aubier.....      |               |                       | 0,56                  | —            |
|                                                                                                        | Racine laterale  |               |                       | 2,53                  | —            |
|                                                                                                        | Rac. pivotante   |               |                       | 2,50                  | —            |
|                                                                                                        | Petite racine..  |               |                       | 1 50                  | —            |
| Souche non gemmé pourrie ...                                                                           |                  |               | 1,52                  | 1,25                  |              |
| Souche de pin mar. de 60 ans<br>ayant séjourné dans le sol<br>6 ans environ après l'abat-<br>tage..... |                  |               |                       | 15,9                  | 9            |
|                                                                                                        |                  |               |                       | 8,8                   | 6            |
|                                                                                                        |                  |               |                       | 17,8                  | 9            |
|                                                                                                        |                  |               | 28,8                  | 17,5                  | 10,5         |

La souche fraîche n'est pas plus riche en résine que l'arbre dont elle fait partie. Mais les souches ayant séjourné dans le sol après l'abattage de l'arbre sont extrêmement riches. Elles sont partielle-

ment pourries, creusées par les insectes et seules les parties saturées de résines ont résisté à la destruction. On a donc un accroissement considérable de la proportion de résine et d'essences.

Nous avons été amenés ainsi à étudier ce produit.

## II. — ESSENCES OU HUILES VOLATILES

### 1° Définition.

Ce sont des liquides volatils entraînés à la vapeur d'eau existant à l'état naturel dans les bois résineux.

Par gemmage, le pin maritime donne une oléo-résine et le nom d'essence de térébenthine (8) est donné au produit exclusif de la distillation aqueuse des sucres oléo-résineux extraits des diverses variétés de pin. Ce nom ne peut être donné au produit obtenu par un traitement quelconque du bois. Nous le dénommerons donc « essence de pin ».

En France, on ne produit peu ou point ce liquide industriellement. En Suède et en Russie on extrait des conifères une essence appréciée et en Amérique 10 % des produits résineux viennent des arbres morts. Aussi, avons-nous recherché la quantité et la qualité des produits fournis par le pin maritime.

### 2° Dosage.

La méthode classique de dosage de l'essence de térébenthine est l'entraînement à la vapeur d'eau. Pour le bois, nous avons traité à l'autoclave les copeaux (5 à 10 kilogrammes) par la soude — 8 % du poids de bois sec. On reçoit dans un réfrigérant un courant de vapeur tiré de l'autoclave jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'essence. Une cuisson de 4 à 5 heures est en général nécessaire. Le distillat est recueilli dans une ampoule à décantation graduée à la partie inférieure. Le volume d'essence

recueillie multipliée par 0,88, donne le poids d'essence de pin.

W. Schorger (1) donne une méthode analogue au dosage des produits volatils de la gemme. On chauffe au bain d'huile de la sciure de bois à 150° et on fait passer un courant de vapeur.

Etant donné que le pin maritime fournit assez peu de produit entraînable, nous croyons que notre méthode est préférable dans l'analyse du bois.

### 3° Teneur du pin maritime.

Les résultats trouvés pour les parties aériennes de l'arbre, sont donnés au tableau I. Les aiguilles, les bourgeons, les pommes donnent une essence d'odeur très agréable. Elle est peu employée jusqu'ici comme le sont les essences de sapins ou des pins américains en pharmacie. Le rendement de 0,2 est peu intéressant et il faudrait que le produit soit précieux pour rendre son extraction rémunératrice.

A) *Essence d'aiguilles.* — Nous avons analysé un échantillon de 25 cc. recueilli dans une cuisson à l'eau pure d'aiguilles ramassées au début du mois de mai. La petite quantité obtenue ne nous a pas permis d'en faire une distillation fractionnée (1).

$$D_{23} = 0,87306 \quad \begin{array}{l} |z_j| = -16^{\circ}57 \quad n_j = 1,4803 \\ |z_v| = -18^{\circ}63 \quad n_v = 1,4807 \\ |z_i| = -\text{invis.} \quad n_i = 1,4850 \end{array}$$

Indice d'éther 10,9

Indice d'éther après acétylation 17,1

Cette essence contient un ou des alcools partiellement étherifiés. Il y a 3,8 % d'alcool étherifié et 5,47 % d'alcool non étherifié, soit un total de 9,27 %.

(1) Dans ce tableau comme dans les suivants :  $z_j$   $n_j$  se rapportent à la raie jaune du mercure,  $z_v$   $n_v$  à la raie verte,  $z_i$   $n_i$  à la raie indigo.

Nous avons recherché ce corps par la méthode du phtalate acide :



En fin d'opération, nous avons obtenu quelques centigrammes d'alcool : l'odeur est celle du fenchol, puis, après quelques jours, celle du bornéol prédomine.

Il est regrettable que la petite quantité disponible n'ait pas permis une analyse plus complète, car les alcools présents sont d'odeur extrêmement agréable et il n'est pas impossible que l'alcool phénylétique y existe. Grimal (10) prétend d'ailleurs qu'il se trouve dans l'essence d'aiguilles de pin d'Alep d'Algérie.

L' $\alpha$ pinène fut identifié par son nitrosochlorure  $F = 103^\circ$  et le  $\beta$  pinène par oxydation permanganique donna un nopinate de sodium. L'acide fondait à  $126-127^\circ$ . W. Schorger (11) a étudié très soigneusement les essences d'aiguilles des pins américains et pour le *Pinus Palustris* dont l'essence de térébenthine se rapproche le plus de l'essence française, il a trouvé 12 % environ d'alcool.

B) *Tronc*. — (Cf, tableau 1); la teneur varie de 0,3 à 0,9 % pour les arbres jeunes.

Un arbre gemmé contient trois fois plus d'essence qu'un arbre non gemmé et plus l'arbre vieillit plus il s'enrichit en essence.

*Essence de tronc*. — Un échantillon de 200 grammes environ d'essence ainsi extraite a été soumis à la distillation à l'aide d'un tube de Vigreux.

Les trois premières fractions recueillies sont semblables à celles que l'on recueille en fractionnant l'essence de térébenthine. En queue, passe le produit dénommé « huile de pin », que nous retrouverons plus loin. Cette essence est incolore, mais a

| Fractions                    | Températures     | Proportions<br>recueillies | $d_{15}$ | $\alpha_j$ |
|------------------------------|------------------|----------------------------|----------|------------|
| 1 <sup>re</sup> goutte . . . | 80°              |                            |          |            |
| 1                            | 154—159          | 50cc                       | 0,866    | —39,57     |
| 2                            | 159—164          | 50                         | 0,869    | —39,09     |
| 3                            | 164—170          | 50                         | 0,871    | —37,70     |
| 4                            | 170—230          | 50                         | 0,933    | —25,35     |
| 5                            | au-dessus de 230 | 10                         | »        | —19,35     |
| 6                            | résidu           | 5                          | »        | »          |
| Essence totale . . . . .     |                  | »                          |          | —33°70     |

une odeur particulière qui persiste après la distillation. La dispersion rotatoire est sensiblement égale à celle de l'essence de térébenthine

|              | $\alpha_d$ | $d_{15}$ |
|--------------|------------|----------|
| Tête . . . . | —39°41     | 0,865    |
| Cœur . . . . | —27°25     | 0,871    |
| Queue . . .  | —16°83     | 0,950    |

Pour la fraction (1)

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,127 \text{ et pour l'essence vraie } \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,124$$

Le produit de queue est analogue au « pine-oil » américain. Teeple (12) a trouvé dans ce produit 80 % de terpineol  $C^{10}H^{17}O$ . En partant de ce produit, nous avons préparé l'hydrate de terpine  $C^{10}H^{20}O_2 + H_2O$  par la méthode de Tiemann et Schmidt (13). On agite l'huile avec de l'acide sulfurique à 5%. Au bout de trois à quatre jours, l'hydrate cristallise et s'identifie par son point de fusion  $F = 117^\circ - 118^\circ$ .

Le rendement est sensiblement égal à celui que fournit l'essence de Bordeaux.

c) *Souches*. — (Voy. Tableau VI). Les vieilles souches présentent une forte teneur en essence et il apparaît nettement un accroissement considérable avec le temps. Pour expliquer ces faits, diverses hypothèses ont été émises : (9).

a) Pendant l'attaque de la souche, il semble que la résine recule et produit ainsi une concentration.

b) La souche continue à vivre et transforme ses vivres en résine destinée à la défendre.

Cette seconde hypothèse est rendue plus admissible à la suite de ces dosages d'essence. En effet, s'il y a concentration, il doit y avoir perte d'essence, or, nous avons une proportion d'essence supérieure à la normale par rapport à la teneur en résine. De plus, nous remarquons que dans une telle souche, la moitié du bois environ est pourri. La quantité totale des produits résineux dans le reliquat est bien supérieure à celle qui existerait par concentration et qui serait à peu près le double de la teneur initiale. Enfin, le bois sain a tous les caractères du bois vivant et il est séparé de la partie attaquée par une zone de bois sec. D'ailleurs, la souche provenant du bois mort avant abattage pourrit très rapidement et ne contient que 1,52% de matières extractibles.

*Essence de souches.* — Nous avons soumis un échantillon à la distillation fractionnée à l'aide d'une colonne Dupont. Les résultats sont réunis ci-dessous :

| Fractions               | Températures de distillation | Proportions |                                                  | Rotation sur 10 cm. lumière jaune du mercure | Dispersion rotatoire $\alpha_D^{25}$ | Densité 18° | Indices d'acide |
|-------------------------|------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|-------------|-----------------|
|                         |                              | Poids gr.   | %                                                |                                              |                                      |             |                 |
| 1                       | 150-154°                     | 86          | Essence<br>67,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>      | — 37°93                                      | 1,1278                               | 0,8619      | 2,6             |
| 2                       | 154-156,5                    | 86          |                                                  | — 37,56                                      | 1,1275                               | 0,8630      | 0               |
| 3                       | 156,5                        | 86          |                                                  | — 36,60                                      | 1,1279                               | 0,8630      | 0               |
| 4                       | 156,5-160                    | 31          |                                                  | — 35,23                                      | 1,1274                               | 0,8641      | 0               |
| 5                       | 178-240                      | 91          | Huile de pin<br>27,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | — 21,90                                      | »                                    | 0,9066      |                 |
| 6                       | 240-255                      | 29          |                                                  | — 12,65                                      | »                                    | »           |                 |
|                         | Queues                       | 22          | 5,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                  | »                                            | »                                    | »           |                 |
| Essence totale. 434 gr. |                              |             |                                                  | — 30,45                                      |                                      | 0,8851      |                 |

Pour la fraction 3  $\frac{\alpha_v}{\alpha_d} = 1,1279$  (pinène 1,133).

En tête, le fractionnement est analogue à celui

de l'essence de tronc, mais les queues sont plus riches en produit d'oxydation (27,6 % d'huile de pin). La présence du terpineol a été décelée par la terpine, mais comme il persistait une odeur agréable rappelant le cymène  $C^{10}H^{14}$ , nous avons traité ces queues par l'acide sulfurique concentré. Après agitation, décantation et lavage à l'eau, 5 c.c. d'huile ont été oxydés selon la technique de Wallach (14).

On doit arriver à l'acide oxyisopropylbenzoïque  $C^{10}H^{12}O^3$  F =  $155^{\circ}$ . Le corps cristallisé auquel nous sommes arrivés fondait à  $82-83^{\circ}$ . La petite quantité obtenue n'a pas permis d'en faire l'analyse. Il ne semble donc pas qu'il y ait du cymène dans cette huile de pin.

### III. — EXTRACTION DES OLEO-RESINES

A l'aide des résultats obtenus précédemment, nous avons fait une sélection des bois et nous leur avons appliqué les procédés d'extraction connus. D'après les propriétés de ces corps, nous prévoyons :

1° Une extraction dissolvante : par solvants organiques; par les alcalis.

2° Une extraction : par distillation destructive du bois.

Dans ces procédés, on s'efforce d'extraire les produits résineux de façon à avoir des produits se rapprochant le plus possible des produits tirés de la gemme. Les procédés par dissolution sont onéreux, puisqu'il faut diviser le bois avant de le traiter et que l'on perd toujours du solvant par entraînement.

1° EXTRACTION PAR DISSOLUTION. — Nous avons examiné le produit d'extraction par l'éther (tableau I).

Industriellement, on utilise le trichloréthylène

ou le tétrachlorure de carbone. Aux Etats-Unis, le mode de gemmage sature le tronc de résines, aussi l'exploitation des forêts de Longleaf Pines a-t-elle pris beaucoup d'importance. Les usines livrent deux produits : le brai et l'huile de pin. Dans cet ordre d'idées, les recherches ont été abondantes et il existe de très nombreux brevets. La littérature est également suffisante : Naval Store History (15), Industrie des Produits résineux (16), Gewinnung und Verarbeitung von Harz (17). Le bois utilisé contient en moyenne 20 à 25 % de produits extractibles et à moins d'utiliser les souches et les arbres gemmés, le pin maritime ne peut guère se prêter à ce genre de traitement.

A) *Solvants alcalins.* — L'emploi des solutions aqueuses alcalines semble assez naturel puisque les résines sont des produits acides qui se dissolvent aisément dans les alcalis à chaud et qu'en même temps l'essence est entraînable par la vapeur d'eau. Seulement, les alcalis dissolvent les hémi-celluloses, la lignine et la séparation de ces corps dissous est difficile. Le problème de la dérésinification a depuis quelque temps tenté les chercheurs puisqu'on désire obtenir un bois exempt de résine pour la fabrication de la pâte au sulfite (par exemple Brevets Aries (18), Audibert, Schwalbe (19).

*Soude.* — La soude étendue donne facilement des savons et son action sur la matière ligneuse est peu rapide.

Voici les résultats que nous avons obtenus en traitant à l'ébullition pendant quatre heures des échantillons de pin maritime avec 5 litres de liqueur sodique :

Pin d'éclaircissage 30 ans      $H^2O=16\%$  coupé depuis 1 an.

| Essais                                          | I                   | II                | III                | IV                                     |                     |
|-------------------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|----------------------------------------|---------------------|
| Teneur en soude de la lessive....               | 1 $\frac{0}{0}$     | 0,5 $\frac{0}{0}$ | 0,25 $\frac{0}{0}$ | 1 $\frac{0}{0}$                        |                     |
| Soude en excès dans la liqueur noire.....       | 0 052 $\frac{0}{0}$ | 0                 | 0                  | Co <sup>3</sup> Na <sup>2</sup>        | sans agitation      |
| Résine résiduelle dans le bois.. 1 <sup>o</sup> | 1,132               | 1,770             | 1,755              | 0,41 $\frac{0}{0}$                     |                     |
| Résine résiduelle dans le bois.. 2 <sup>o</sup> | 1,407               | 1,509             | 1,359              | 0,3880                                 |                     |
| Teneur en résine du bois.....                   | 2,07 $\frac{0}{0}$  |                   |                    |                                        |                     |
| Teneur en soude pour 7 litres....               | 50 gr.              | 25 gr.            | 10 gr.             | 50 gr. CO <sup>3</sup> Na <sup>2</sup> | agitation mécanique |
| Résine résiduelle..                             | 0,407               | 0,590             | 1,3593             | 0,343                                  |                     |

La soude est en fort excès (théoriquement 2,6 gr. de soude seraient nécessaires pour 1 kg. de bois). Après traitement, les liqueurs sont colorées en brun. Des précipitations faites par un lait de chaux donnent des produits plus colorés avec la concentration croissante en soude; de même, en faisant passer un courant de gaz carbonique. Mais dans ce cas, la soude n'est que partiellement régénérée après caustification, car une grande partie se trouve neutralisée par les tanins et les gommés.

Il y a également une dissolution de la résine dans la liqueur noire qui baigne la pulpe après la cuisson du bois pour la fabrication de la cellulose à la soude. Par refroidissement de cette liqueur noire, le savon résineux relargue en majeure partie et vient flotter à la surface. On peut alors aisément le recueillir. Plus le bois est riche en résine, plus le relarguage est rapide et abondant (avec des souches, 80 % de la résine dissoute relargue).

Nous verrons d'ailleurs au chapitre « Celluloses » l'utilisation possible de ces lessives résiduaires.

*Carbonate de soude.* (Tableau XI-4). — Son pouvoir dissolvant est bien meilleur et il ne reste environ que le huitième de la résine (3/4 avec la soude) dans le bois. Cela est dû à une action plus limitée sur la lignine et nulle sur les gommés. La teneur en carbonate restant plus élevée, son action est plus longtemps efficace sur les acides résiniques. Par caustification, la résine dissoute précipite avec formation de résinate de chaux plus pur que dans le cas précédent et faiblement coloré (café au lait clair). Par son emploi industriel, le carbonate de soude semble indiqué comme solvant des résines.

*Ammoniaque.* — En même temps que Benson et Bennett (20) l'essayaient sur les résineux américains, nous avons traité par une solution ammoniacale le pin maritime. Cette liqueur dissout à froid la résine et touche peu la lignine. A chaud, au contraire, la combinaison saline se trouve détruite.  $\text{NH}_3$  se dégage et l'acide résinique est libéré. Ce procédé paraissant intéressant, nous avons construit un appareil permettant le lessivage méthodique du bois.

La solution employée titre 3%  $\text{NH}_3$  et circule dans quatre récipients fermés contenant les copeaux de bois ( $1 \times 2 \times 3$  cm) et placés en série. A la sortie du dernier, elle se rend au sommet d'une colonne formée par six allonges placées bout à bout et contenant des fragments de verre. Au bas de cette colonne, est placé un ballon dont le contenu est porté à l'ébullition.

Le savon ammoniacal se décompose dans son trajet dans l'appareil, l'eau entraînant vers le bas la résine précipitée; le gaz ammoniac se dégage à la partie supérieure par une tubulure latérale après avoir barboté dans les allonges et entraîne avec lui  $\text{NH}_3$  libre. Nous avons fait en somme la distillation fractionnée d'un mélange de deux corps. Il se

dirige à la base d'une colonne absorbante (ponce continuellement humectée d'eau froide). Le gaz entre en dissolution et le liquide retourne de nouveau aux récipients d'épuisement.

La solution du ballon est neutre et la résine précipitée a un indice d'acide  $\alpha_A = 149$ . Le bois employé contient 2,03% de résine et après un traitement de deux heures, il ne renferme plus que 0,67 pour cent de résine. La dérésinification est très bonne, mais les pertes en réactifs trop élevées ne nous ont pas paru acceptables.

B) *Extraction de l'essence de pin par la vapeur d'eau.* — Toutes les fois que l'on dispose de vapeur d'eau à 100°, l'extraction est possible en recueillant le distillat dans un réfrigérant. Le produit obtenu est le même que celui que l'on recueille dans la méthode de dosage que nous avons employée.

## 2° **Procédés d'extraction par distillation destructive du bois.**

Ces procédés sont les plus anciennement connus. Ils ne donnent pas à proprement parler des résines, mais des goudrons de pin (ex. : goudrons de Suède) riches en huiles de résines. Sans entrer dans le détail (21), nous rappellerons que dans la carbonisation du bois en vase clos, le bois perd d'abord son eau d'hydratation. Cette eau entraîne avec elle la plus grande partie de l'huile volatile contenue dans le bois. C'est ce que l'on dénomme à tort suivant leur provenance, essences de térébenthine de Suède, de Finlande, de Russie. Puis, dans la dissolution destructive proprement dite, la résine contenue dans le bois est pyrogénée et s'ajoute aux produits de distillation de la partie ligneuse pour donner le goudron : ce mélange est dénommé « goudron de pin ». Le bois donne en outre les jus pyroligneux et des gaz. Par entraîne-

ment à la vapeur d'eau, on peut extraire de ceux-là des « huiles brutes de goudron ». Si on pousse l'opération jusqu'à 280°, le résidu est le « brai sec ».

La rectification de l'huile (22) de goudron la sépare en :

- 1° Benzine de bois, E=60° à 150°;
- 2° Essence de goudron, E=150° à 180°;
- 3° Huile de goudron, E=180° à 280°.

Nous allons donc voir les produits obtenus avec le pin maritime par l'application de cette méthode.

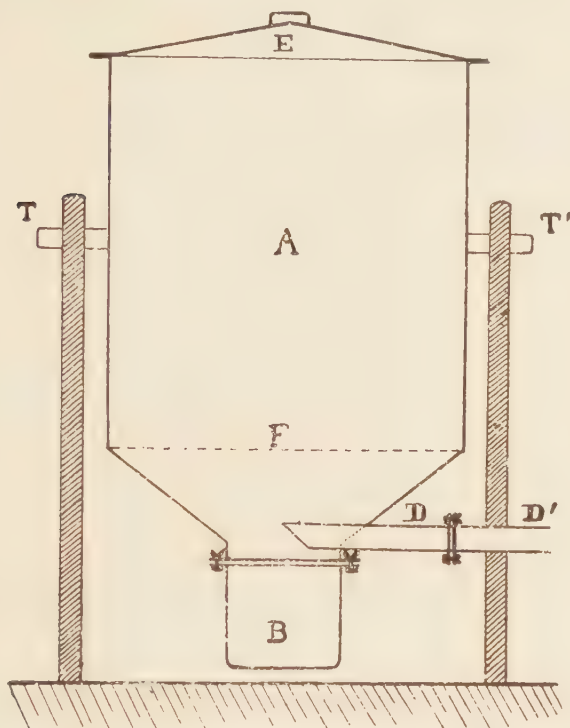
A) *Bois de tronc et de branches.* — Il est à prévoir que la portion d'essence de pin recueillie par déshydratation sera fonction de la teneur initiale du bois. Dans des essais industriels avec des arbres non gemmés, elle est voisine de 0,20 par tonne de bois. Cette essence purifiée par un entraînement à la vapeur d'eau conserve une couleur jaune et une odeur désagréable.

A la distillation, elle donne :

| Fraction | Tempé-<br>ratures | Propor-<br>tions % | Indices<br>n <sub>D</sub> <sup>25</sup> | Densités | Rot. sur<br>10 cm. zj<br>(1) |
|----------|-------------------|--------------------|-----------------------------------------|----------|------------------------------|
| 1        | 154-163,5         | 20                 | 1,4653                                  | 0,8585   | —31,82                       |
| 2        | 163-169           | 20                 | 1,4680                                  | 0,8594   | —31,70                       |
| 3        | 169-178           | 20                 | 1,4745                                  | 0,8622   | —27,95                       |
| 4        | 178-180           | 5                  | 1,4840                                  |          | —24,08                       |
|          | Résidu            | 35                 |                                         |          | »                            |

Les produits de queue (35%) sont analogues à l'huile de pin dont nous avons parlé précédemment. Le pinène est plus ou moins transformé en cymène et en terpènes monocycliques. Cette essence est très analogue aux « essences russes » (23) extraites par distillation du bois mort du pin sylvestre. Pour les expériences de laboratoire, nous nous sommes servis d'un appareil à combustion partielle dont on trouvera le croquis ci-contre. Les rendements sont inférieurs aux rendements indus-

triels, mais la qualité des produits est sensiblement la même.



N. B. — A : cornue ; B : dégoudronneur ; D : tuyau d'aspiration.

D'après G. Dupont (22), le pin maritime fournit à la distillation lente : 27% de charbon, 12% de goudron, 0,75 de méthylène et 1,8 d'acide acétique. (Résultats moyens d'arbres gemmés). Une première expérience faite avec : 50kgs. de bois de troncs (parties externes résidus de scierie) a donné au bout de huit heures :

5 kgs de goudrons bruts et 1.200 gr. d'acide acétique (P.M.=60) soit 10% de goudrons bruts et 2,4 pour cent d'acide acétique.

Une deuxième avec 70 kgs. a donné :

Acidité : 1,5% ;

Goudron brut : 6,54%.

Le goudron, déshydraté, soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau (ou  $\text{CO}_2$ ) à une température croissant jusqu'à  $300^\circ$  donne :

49,7% de brai sec;  
35,0% d'huile brute;  
15,3% de gaz et de pertes.

Le goudron brut est extrêmement complexe, car il vient des hydrates de carbone (celluloses, hémicelluloses) de la lignine, des résines.

D'après Ermann et Schafer, les premiers donnent du furfural et de l'oxyméthylfurfural  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{CHO}$ , la valerolactone, etc... La seconde donne des phénols cycliques (pyrocatéchine, cré-

sols  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ , créosols  $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$

les résines donnent des huiles de résines (85%) qui viennent éclaircir les produits précédents. Elles sont constituées de carbures, particulièrement des dérivés hydrogénés du retène  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ .

Les produits dont le point d'ébullition est inférieur à  $300^\circ$  passent dans l'huile de pin brute. L'essence de goudron est formée des têtes de cette huile ( $E < 200^\circ$ ). Les fractions supérieures contiennent les phénols. Voici ce que donne cette huile par redistillation :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Au-dessous de $120^\circ$ ..... | 7,1 %  |
| 120-200° .....                  | 7,9 —  |
| 200-250° .....                  | 45,0 — |
| 250-300° .....                  | 19,0 — |
| Au-dessus de $300^\circ$ .....  | 16,0 — |
| Résidu .....                    | 5,0 —  |

Suivant le degré de raffinage, on obtient des produits variables.

$$\boxed{A} \quad d_{15} = 0,9125 \quad \begin{matrix} \alpha_j = -8,68 \\ \alpha_v = -9,87 \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{tube de 10} \end{array} \right.$$

$$E = 160^0 \quad \begin{matrix} n_{j \ 15} = 1,4912 \\ n_{v \ 15} = 1,4890 \end{matrix}$$

$$I_\lambda = 23 \quad \begin{matrix} n_{i \ 15} = 1,4853 \\ n_{D \ 15} = 1,4915 \end{matrix}$$

|                            |     |                       |      |
|----------------------------|-----|-----------------------|------|
| 1 <sup>re</sup> goutte 80° | 10  | passent au-dessous de | 164° |
| sur 100 gr.                | 25  | »                     | 174° |
|                            | 30  | »                     | 182° |
|                            | 50  | »                     | 186° |
|                            | 65  | »                     | 194° |
|                            | 80  | »                     | 200° |
|                            | 100 | »                     | 220° |

ou  $\boxed{B}$

| Températures<br>degrés | Poids<br>gr. |                                                                 |
|------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|
| 80-90 .....            | 143          | Benzine de bois :<br>26,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>           |
| 90-130 .....           | 67           |                                                                 |
| 130-140 .....          | 104          |                                                                 |
| 140-150 .....          | 95           |                                                                 |
| 150-160 .....          | 214          | Essence de goudron<br>de pin : 24,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| 160-170 .....          | 74           |                                                                 |
| 170-180 .....          | 77           |                                                                 |
| 180-190 .....          | 97           |                                                                 |
| 190-200 .....          | 110          | Huile de goudron de<br>pin : 42,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>   |
| 200-210 .....          | 108          |                                                                 |
| 210-220 .....          | 157          |                                                                 |
| 220-230 .....          | 110          |                                                                 |
| 230-240 .....          | 52           | Goudron : 6,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                       |
| 240-245 .....          | 15           |                                                                 |
| Résidu .....           | 94           |                                                                 |
| Poids total .....      | 1.517        |                                                                 |

A est un échantillon recueilli dans la carbonisation de troncs de 28 ans. B une essence industrielle. Les propriétés de cette huile de pin varient suivant que la distillation a été plus ou moins poussée. L'échantillon B contient 1/4 environ de produits légers, qui ont été appelés par M. G. Dupont « benzine de bois ». C'est un liquide à odeur désagréable, composé de nombreuses cétones ou aldehydes — dans

chaque fraction, nous avons obtenu un précipité par le bisulfite de soude —. Dans la dernière fraction 140-150°, nous avons pu caractériser la présence d'une forte proportion de furfurol (après régénération des combinaisons bisulfittiques).

Ce produit a certainement une composition analogue à celle du produit extrait par Aschan (24) des têtes d'essence de Finlande. L'auteur a identifié des aldéhydes simples, des furanes, des cétones aliphatiques (surtout le diacétyl qui donnerait cette mauvaise odeur), des butyrates, du furfurol. Ce sont les quinones (s'il y en a) et les aldéhydes qui donnent cette odeur piquante.

Nous avons essayé dans le but de désodoriser notre benzine de bois : l'acide sulfurique, le bisulfite, la soude, l'eau de Javel. Il y a eu amélioration, mais point disparition de l'odeur.

L'essence de goudron de pin contient des corps terpéniques et est un succédané de l'essence de térébenthine. Elle donne toujours malgré raffinage la réaction d'Alphen.

Les huiles de goudrons contiennent une forte proportion de phénols mélangés à des huiles de résines et à des acides résiniques (acide abiétique). Il est évident que plus le bois sera riche en résine, plus elles renfermeront de ces derniers constituants. Voici l'allure de la distillation d'une huile commerciale.

|     | Températures  | Poids   | °/o  |
|-----|---------------|---------|------|
| I   | 195°          | 63 gr.  | 6,05 |
| II  | 210°          | 288 gr. | 27,4 |
| III | 250°          | 221 gr. | 20,5 |
| IV  | 285°          | 325 gr. | 31,5 |
| V   | Résidus       | 35 gr.  | 3,07 |
|     | Gaz et pertes | 64 gr.  |      |

Le Brai sec de goudron se présente sous forme d'une résine noire, dure, à cassure brillante, diffi-

cilement soluble dans la plupart des solvants.  
 $I_A = 168,2$ .

B) *Souche*. — Dans les souches vieillies dans le sol, la teneur en oléo-résines s'accroît considérablement. Les rendements et la qualité des goudrons sont d'autant meilleurs.

Nous avons carbonisé dans l'appareil à combustion partielle 90 kilogrammes de souches (teneur en oléo-résines 28,8%).

Nous avons obtenu :

Goudrons d'écoulement, 8 kilos, soit 9%.

Goudrons de distillation, 6 k. 5, soit 7,2%.

Jus pyroligneux, 13,3 litres, soit 17,1.

Huile de pin, 3,8 litres, soit 4%.

L'Huile de Pin présente les caractères suivants :

|              |                  |            |        |
|--------------|------------------|------------|--------|
| $d_{15} =$   | 0,8651           | $n_D 15 =$ | 1,4773 |
| $\alpha_D =$ | 24 79            | $n_D 15 =$ | 1,4754 |
| $\alpha_V =$ | 27,96            | $n_D 15 =$ | 1,4572 |
| E =          | 135 <sup>0</sup> | $n_D 15 =$ | 1,4784 |
| $I_A =$      | 5 2              |            |        |

|                                                    |                  |
|----------------------------------------------------|------------------|
| Distillation : 1 <sup>re</sup> goutte.....         | 75 <sup>0</sup>  |
| 10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ont distillé à..... | 140 <sup>0</sup> |
| 25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> » » .....           | 162 <sup>0</sup> |
| 30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> » » .....           | 165 <sup>0</sup> |
| 50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> » » .....           | 171 <sup>0</sup> |
| 65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> » » .....           | 175 <sup>0</sup> |
| 80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> » » .....           | 179 <sup>0</sup> |
| 90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> » » .....           | 192 <sup>0</sup> |

Le goudron anhydre (Viscosité Baumé à 95°:  
0,107,— $I_a = 112$ ) nous a donné à l'entraînement à 300:

|                         |                                |
|-------------------------|--------------------------------|
| Brai sec . . . . .      | 64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| Huile brute.....        | 27 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| Gaz et pertes . . . . . | 9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  |

L'huile brute a donné à la distillation :

|                                      |                                  |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Au dessous de 200 <sup>0</sup> ..... | 4,01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| » » » 250 <sup>0</sup> .....         | 34,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| » » » 300 <sup>0</sup> .....         | 18,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| » » » 350 <sup>0</sup> .....         | 41,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |
| Résidu.....                          | 2,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>  |

Ces huiles sont peu riches en matières volatiles.

mais riches en huiles de résine ( $E > 300^\circ$ ). C'est ce qui fait la qualité des goudrons de Suède et leur donne leur couleur et leur transparence.

*Conclusion.* — Les produits résineux fournis par le bois de pin maritime sont très différents les uns des autres suivant leur mode d'extraction et suivant la matière première d'où l'on est parti M. G. Dupont a proposé une classification des huiles extraites du bois pour éviter toute confusion pouvant prêter à la fraude de l'essence de térébenthine.



## LES HEMI-CELLULOSES

### PRODUITS D'HYDROLYSE. - TANINS

---

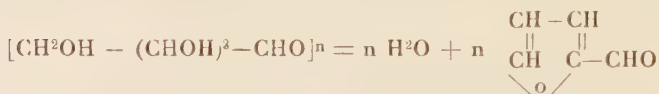
#### Définition des hemi-celluloses.

Ce sont des corps qui viennent se placer très près de la cellulose, mais constitués par des hydrates de carbone moins condensés qu'elle. Ils sont caractérisés par leur faible solubilité dans l'eau, leur solubilité plus grande dans les alcalis et leur façon de se comporter avec les acides dilués. F. Schulze a donné le nom d'hémicelluloses aux polyglucocides complexes que l'on rencontre dans le bois; ils peuvent être à la fois constitués par des *pentosanes* et des *hexosanes*. Ces produits hydrolysés par l'acide acétique par exemple, donnent les pentoses et les hexones correspondants. Leur rôle dans l'arbre serait d'agglomérer les fibres les unes aux autres. D'après de Chalmot (25), les principales hémicelluloses du bois sont la xylane, l'arabane, la galactane, la mannane, qui donnent les deux premières des sucres en C<sup>5</sup>, les deux autres des sucres en C<sup>6</sup>. On admet que les derniers donnent naissance aux pentosanes par oxydation et perte de CO<sup>2</sup> (112).

#### Pentosanes.

Corps de formules générales (C<sup>5</sup>H<sup>8</sup>O<sup>4</sup>) comprenant la xylane qui se trouve en général mélangée aux glucosanes, l'arabane presque toujours asso-

ciée à une galactane. Par distillation, ils se transforment partiellement en furfurol.



Cette réaction sert de méthode de dosage, mais à côté des pentosanes, de nombreux corps que l'on trouve dans le bois sont furfurogènes : l'oxycellulose (dont nous reparlerons), l'acide gluconique, l'acide succinique, des hexoses, des glucosanes (amidon) (26). L'état de nos connaissances ne permet pas de dire s'il s'agit seulement de pentosanes, mais de produits de dégradation de la cellulose, peut-être même de la lignine, car ces derniers corps donnent du furfurol par distillation chlorhydrique. Ces corps furfurogènes sont impossibles à éliminer dans la préparation de la lignine et de la cellulose.

Etant donnée l'importance de ces complexes, nous les avons recherchés dans le pin maritime, par la méthode de Welbel, Mann et Tollens (27). A côté du furfurol, il se forme le *méthyl furfurol* montrant l'existence d'une méthylpentosane : ce serait un glucoside du Rhamnose :



Mode opératoire : 2 gr. de bois sont distillés dans un ballon avec 100 cc. d'HCl à 12 %. On distille 30 cc. en dix minutes, puis on remplace à l'aide d'un tube à entonnoir le distillat par 30 cc. d'HCl à 12 %. Cette opération est renouvelée 12 fois. On ajoute aux 360 cc. de distillat obtenus 40 cc. d'une solution de phloroglucine préparée à l'avance (11gr. de phloroglucine sont chauffés avec 300 cc. HCl à 12 %, puis la solution complétée à 1.500 avec HCl 12 %. Le distillat devient vert foncé.

Après 16 heures de repos, on filtre le précipité sur creuset de Goech. On lave, on sèche à 105° et

l'on pèse le phloroglucide total. Le creuset est alors placé dans un bécher avec 20 cc. d'alcool à 95°. On chauffe au B.M. pendant 10 minutes, puis le creuset est lavé à l'alcool chaud jusqu'à ce que le filtrat passe incolore. On sèche à 105°, on pèse.

L'alcool ayant dissous le méthylfurfurophloroglucide, on a, par différence, avec le poids initial le furfurophloroglucide.

Les poids de pentosanes et de méthylpentosane correspondants sont calculés à l'aide des tables de Kroëber et Tollens (28).

(Arberhalden Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden p. 137-157).

Voici les résultats obtenus par nous :

| Individus                 | Poids  | Fur<br>Phloro | M.F.<br>Phloro | Pento-<br>sanes/o | Methyl-<br>pentose<br>o/o |
|---------------------------|--------|---------------|----------------|-------------------|---------------------------|
| Aiguilles.....            | 3 7412 | 0.3526        | 0.0224         | 8.61              | 1.11                      |
| Rameaux.....              | 3.4548 | 0.3098        | 0.0126         | 8.04              | 0.75                      |
| Grosse branche.....       | 3.3761 | 0.3530        | 0.0526         | 9.57              | 2.14                      |
| Tronc 17 ans n. g.....    | 1.9907 | 0.2304        | 0.0217         | 10.42             | 2.05                      |
| —.....                    | 2.4258 | 0.2940        | 0.0308         | 10.9              | 2.26                      |
| Tronc 50 ans g.....       | 3.9852 | 0.3876        | 0.0237         | 8.82              | 1.14                      |
| Tronc lessivé à l'eau ... | 2.1368 | 0.1741        | 0.004          | 7.45              | 0.50                      |
| Bois de cœur.....         | 1.698  | 0.1906        | 0.1732         | 11.2              | 1.3c                      |
| Bois d'aubier.....        | 1.5856 | 0.1783        | 0.018          | 10.2              | 1.28                      |
| Racine.....               | 2.6127 | 0.2656        | 0.0257         | 9.14              | 1.80                      |
| Bois échauffé.....        | 1.889  | 0.2025        | 0.009          | 6.36              | 0.69                      |

La teneur moyenne du bois de pin est de 8,8 environ de pentosanes et 1,5 en méthylpentosane.

De Chalmot (25) a trouvé que la variation en teneur de pentosanes d'un bois vivant est fonction de la lumière, et que le matin, il se forme environ 1,5 % de pentosanes qui disparaissent le soir. De même, un bois attaqué par la fermentation, en contient moins qu'un bois sain (7,9 % et 10,2 %). Si l'on compare le pin maritime aux conifères américains par exemple, nous trouvons une teneur légèrement supérieure pour celui-là.

|                             | H <sup>2</sup> O % | Pentosanes<br>% | Méthylpen-<br>tosanes % |
|-----------------------------|--------------------|-----------------|-------------------------|
| <i>Pinus maritima</i> ,.... | 0                  | 8,8             | 1,5                     |
| <i>Pinus ponderosa</i> .... | 6,4                | 7,35            | 1,62                    |
| <i>Pinus palustris</i> .... | 0                  | 7,0             | 3,22                    |
| <i>Pinus monticola</i> .... | 7,0                | 7,46            | 3,60                    |
| <i>Picea canadensis</i> ... | 0                  | 10,8            | 3,5                     |
| <i>Pinus strobus</i> .....  | 3,90               | 9,35            | 2,14                    |
| <i>Pinus mitis</i> .....    | 0                  | 8,8             | »                       |

Il y a bien moins de pentosanes dans les conifères que dans les bois à feuilles larges. (Chêne = 19,59 %).

### Hexosanes.

Ces corps comprennent les glucosanes, les galactanes, les mannanes. Leur formule générale est (C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>). Pour identifier ces corps, nous avons étudié l'extrait obtenu par l'épuisement du bois à l'eau. On peut alors les doser par différence avec les pentosanes.

### EXTRACTION A L'EAU

Nous avons opéré sur 800 gr. de bois de 50 ans, non gemmé (en sciure) cuits pendant 8 heures dans 6 litres d'eau distillée à l'ébullition. Après cuisson, on essore fortement. Le liquide filtré est réduit dans le vide à 300 grammes environ. L'opération a été renouvelée huit fois, toutes à l'eau pure.

Pour éviter toute fermentation, nous avons ajouté 5 grammes de fluorure de sodium à la solution concentrée à un litre. Une prise de 50 cc. a donné un résidu de 1,885 grammes, soit pour 1000, 37,75 — 5 = 32,75 grammes, ce qui correspond à 4,08 % du bois dissous.

500 cc. de cette solution, soit 16,375 grammes ont été traités, après concentration à 80 cc. par 500 grammes d'alcool. On a un précipité floconneux blanc indiquant la présence de gommés. Ce

précipité après filtration et lavage à l'alcool est dissous dans 400 grammes d'eau distillée. On a ainsi deux liqueurs A (solution alcoolique), B (solution aqueuse).

### **Solution A.**

Cette liqueur est évaporée puis reprise par l'eau. Nous avons en solution les tannoïdes ou matières tannantes que nous étudierons plus complètement à la fin de ce chapitre. Une prise de 50 cc. sur 150 cc. traité par HCl dilué a donné un précipité. Le filtrat est additionné de 1,5 cc. de furfurol en solution chlorhydrique. Un précipité se rassemble qui est filtré et pesé. On a ainsi 0,094 gr. qui correspondrait à 0,052 de polyphénol, soit 0,156 gr. pour l'extrait.

Avant précipitation par le furfurol et concentration d'une autre quantité de liqueur, on a une coloration rouge violette avec FeCl. Cela permet de supposer qu'on se trouve en présence de phloroglucine :  $C^6H^3(OH)^3 \frac{1}{3}$  ; le pyrogallol  $C^6H^3(CH)^3 \frac{1}{3}$  donne également un précipité dans ces conditions, mais dans la suite nous verrons que le pin maritime donne des tanins catéchiques : par conséquent la présence de pyrogallol est moins certaine.

### **Solution B.**

Une prise d'essai de 20 cc. a donné 0,498 gr. de produit sec et 0,113 gr. de cendres, soit 0,385 de matières organiques pour 20 cc. Pour 400 cc., on a 7,70 gr., soit 15,40 pour la quantité de bois initiale, d'où :

Soluble eau 15,40 : 1,91 %.

Soluble alcool 17,35 : 2,17 %.

*Pentosanes.* — 25 cc. contenant 0,481 gr. ont été traités par HCl à 12 % pour déterminer la quantité de pentoses dissous par hydrolyse.

|                 | Phoroglucides | Pentosés calculés | Pentos.deB <sup>(1)</sup> |
|-----------------|---------------|-------------------|---------------------------|
| Pentos. ....    | 0,2475        | 0,2172            | 3,47                      |
| M. Pentos. .... | 0,148         | 0,023             | 0,368                     |

Le xylose a été identifié par son xylonobromure de cadmium caractéristique.

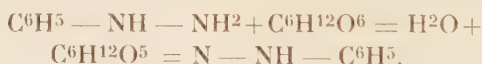
*Action de la liqueur de Fehling.* — Avant inversion, 17 cc. de solution B réduisent 5 cc. de Fehling, ce qui correspond à 0,585 gr. de sucres réducteurs pour la solution B et 0,141 % du bois.

Un essai fut fait pour invertir la solution par 2 % HCl. On obtient un précipité soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique poids = 0,059.

Klason suppose que c'est une lignine soluble dans l'eau contenant 66,20 % de C et 5,85 d'H. Sur la liqueur de Fehling, on a l'action suivante : 9,6 cc. (compte tenu de la dilution à 5) réduisent 5 cc. de liqueur cupro-potassique, ce qui représente 0,13 gr. de sucres réducteurs pour 10 cc.

### Etude qualitative et quantitative des sucres.

Pour caractériser et doser les produits d'hydrolyse des pentosanes et hexosanes, nous avons employé la méthode de séparation par les hydrazones caractéristiques. On a, entre la phénylhydrazine par exemple et un glycose, la réaction suivante :



Tout d'abord, 250 cc. de la solution A sont invertis par HCl à 2 % pendant 10 minutes. Il se forme un précipité qui est lavé, séché à 105° et pèse 1,286 grammes. La solution est ramenée à 200 cc., soit C et on détermine les sucres invertis.

*Arabinose.* — Pentanetetrolal  $\frac{2}{3,4}$  5. On le précipite à l'état de diphenyl-hydrazone par la mé-

(1) Rappelons que pentosanes = pentoses  $\times$  0,88—

thode de Neuberg et Wohlgemuth (29), en traitant la solution C une demi-heure au B.-M. par une solution alcoolique de diphénylhydrazine contenant 2,5 gr. Après 24 heures de repos, on filtre le précipité qui s'est rassemblé, on le lave à l'alcool à 25 %. Après dessiccation, on pèse et on multiplie le poids obtenu par 0,4747 (Tableau III).

L'excès de diphényl-hydrazine est éliminé par la technique de Tollens et Browne (30) par ébullition pendant une heure sous réfrigérant avec de la formaldéhyde. Après refroidissement, on extrait le liquide par l'éther (au moins deux fois). On évapore la solution aqueuse dans le vide à sirop deux fois de suite pour chasser le formol.

*Xylose.* — Pentanetetrolal  $\frac{2,4}{3}$  5. On le sépare à l'état de p-bromophénylhydrazone (Neuberg et Mayer) (31) par ébullition du liquide précédent avec une solution de p-bromophénylhydrazine. Le précipité est lavé à l'alcool froid à 50 %. Le mode opératoire est renouvelé comme ci-dessus.

*Galactose.* — Hexanepentolal  $\frac{2,5}{3,4}$  6. Après concentration à sirop, on forme la « méthylphénylhydrazone » caractéristique — selon les travaux de Lobry de Bruyn (32). On élimine comme précédemment l'excès d'hydrazine.

*Mannose.* — Hexanepentolal  $\frac{4,5}{2,3}$  6. Après neutralisation par le carbonate de soude, on ajoute une solution de Phénylhydrazine dans l'acide acétique (10 gr. pour 10 cc. d'acide et 90 cc. d'eau). La précipitation de l'hydrazone a lieu à froid.

*Glucose.* — Hexanepentolal  $\frac{2,4,5,6}{3}$  Le liquide précédent filtré est porté au B.-M. pendant une heure. Après un repos de 12 heures, on recueille la glucosazone que l'on lave avec très peu d'eau froide. F=205°. Nous formons dans ce cas une osazone au

lieu d'une hydrazone. Nous donnons le résultat en glucose bien que le lévulose forme la même combinaison caractéristique, car la présence du premier est plus certaine. La petite quantité d'osazone recueillie ne nous a d'ailleurs pas permis l'identification du lévulose.

|                     | Poids d'hydra-<br>zone | Facteurs | Poids de sucres     |                |              |
|---------------------|------------------------|----------|---------------------|----------------|--------------|
|                     |                        |          | Corres-<br>pondants | Pour liq.<br>B | ° du<br>Bois |
| Arabinose..         | 3,6 grs                | 0,4747   | 1,7                 | 2,72           | 0,68         |
| Xylose ....         | 2,19 »                 | 0,478    | 1,04                | 1,61           | 0,4          |
| Galactose ..        | 0,29 »                 | 0,635    | 0,184               | 0,295          | 0,074        |
| Mannose ...         | 0,750 »                | 0,666    | 0,502               | 0,803          | 0,2          |
| Glucose ...         | 0,230 »                | 0,502    | 0,115               | 0,184          | 0,047        |
| Précipité antérieur |                        |          | 1,086               | 1,73           | 0,43         |
| Total .....         |                        |          |                     | 7,342          | 1,831        |

En considérant le total de la quatrième colonne et le chiffre 7,70 gr. de la teneur en matières organiques, on voit que 0,4 gr. de substance environ n'ont pas été identifiés.

Il est possible que l'**Inosite**  $[\text{CH}(\text{OH})]_6 = \text{cyclohexanehexol}$  ou ses dérivés existent dans le pin maritime.

Berthelot (75) a identifié la « Pinite » ou méthylinosite dans le *Pinus Lambertiana*. Nous avons essayé sur une fraction la réaction de Scherer qui permet l'identification de ce polyalcool.

On évapore dans une capsule le liquide à essayer. On ajoute quelques gouttes d'acide azotique, puis on évapore à sec.

On traite de nouveau par  $\text{HNO}_3$ . Le résidu sec est humecté d'ammoniaque et de quelques gouttes d'une solution de  $\text{BaCl}_2$ .

Après évaporation, on obtient une couleur rouge caractéristique de l'**Inosite**.

Ayant traité comme ci-dessus une portion de la liqueur résiduelle, nous avons eu une coloration rouge brun, mais nous n'avons pu, par la suite, poursuivre cette identification, par les sels de plomb par exemple.

L'étude des produits d'hydrolyse nous renseigne sur la nature des hemicelluloses du bois de pin et la stabilité des gommés. Certaines pentosanes seraient moins stables que les hexosanes.

Les hexoses obtenus montrent bien la présence de la galacto-cellulose, de la manno-celulose.

Sherrard (76) a pu isoler la mannose dans la cellulose de sapin et confirmer ainsi les recherches de Gabriel Bertrand.

Quant au glucose, il peut avoir trois origines différentes :

a) par hydrolyse de l'amidon, de la dextrine, substances intra-cellulaires,

b) par hydrolyse des glucosides : coniférine, taninoïdes, que l'on peut considérer comme lignines,

c) il peut exister à l'état naturel.

Klason (33) a traité le bois de pin sylvestre par l'eau acidulée d'un tiers % d'acide acétique. L'hydrolyse étant plus active, il arrive à dissoudre ainsi 12 % du bois. Comme l'extraction à l'eau pure nous donne 4 % seulement, le bois ayant déjà été lessivé à l'eau distillée, est épuisé à l'eau acétique.

11,5393 gr. ont donné 1,165 gr., soit 10,07 %.

6,7206 gr. ont donné 0,718 gr., soit 10,7 %.

du bois ayant déjà perdu 4 %, ce qui fait pour le bois initial 10,2 %. Donc l'hydrolyse dissout 14 % du bois de pin maritime.

Les 0,718 soumis à la distillation chlorhydrique ont donné :

0,053 gr. de phloroglucide, soit :

0,0417 gr. de pentosanes, soit 0,62 % du bois.

Le même bois traité par la même méthode don-

nait (voir tableau I) 7,45. Il reste donc 6,73 % de pentosanes non dissoutes.

Voici quelques chiffres se rapportant au pourcentage d'extrait aqueux acétique que nous a donné le pin maritime.

| Individus             | Bois pesé | Extrait en poids | Extrait % |
|-----------------------|-----------|------------------|-----------|
| Bois de 30 ans .....  |           |                  | 14        |
| Bois de branches ..   | 5,505 gr. | 1,245 gr.        | 22,4      |
| Bois de cœur 60 ans.  | 9,22 »    | 1,372 »          | 15,00     |
| Bois d'aubier 60 ans. | 12,07 »   | 2,3236 »         | 19,24     |
| Ecorce (eau pure) ..  | 3,00 »    | 0,1684 »         | 5,61      |

Nous avons étudié spécialement l'extraction de l'écorce au point de vue des matières tannantes. Citons avant les chiffres se rapportant aux autres conifères.

| Bois                        | Extrait à l'eau chaude % |
|-----------------------------|--------------------------|
| Pinus Maritima .....        | 4,08 %                   |
| — Sylvestris (Klason) ..... | 5,00 %                   |
| — Ponderosa (59) .....      | 5,05 %                   |
| — Monticola .....           | 4,49 %                   |
| — Palustris (1) .....       | 6,20 %                   |
| Picea canadensis .....      | 2,14 %                   |

## MATIERES TANNANTES

Diverses écorces de pin sont utilisées comme sources de matières tannantes.

Au Japon, l'écorce du Pinus Palustris est employée à cet usage, de même que dans les pays méditerranéens, le Pinus Pinea. Trimble a donné pour le premier :

H<sup>2</sup> O = 11,75 %,  
Tanins = 12,9 %.

L'écorce du Pinus Halepensis renferme 4 à 5 % de matières tannantes dans sa partie externe, 20 %

dans la partie interne. Il est intéressant de voir ce que le pin maritime peut donner dans cet ordre d'idées.

La sélection des écorces a été faite en tenant compte des disponibilités de la matière première, — c'est-à-dire au moment de l'abattage hivernal — et a porté sur des sujets d'âges différents. On a intérêt en effet à connaître si le pin ne s'enrichit pas avec l'âge en produits de conservation comme le châtaignier, par exemple.

L'écorce a été prise entre un mètre et deux mètres au-dessus du sol (pour les arbres gemmés, cette hauteur a été dépassée). Le plus souvent, le cambium adhère à la paroi interne. L'écorce est séchée, pulvérisée au moulin et passée au tamis de 16.

L'échantillon A provient d'un arbre de 17 ans non gemmé.

L'échantillon B provient d'un arbre de 30 ans non gemmé.

L'échantillon C provient d'un arbre de 60 ans gemmé.

L'échantillon D provient d'un arbre de 90 ans gemmé.

#### **Analyse quantitative. <sup>(1)</sup>**

a) *Humidité.* — 3 à 5 grammes d'écorce sont pesés dans une capsule plate et séchés à poids constant :

| Echantillon | Poids initial | Perte par évaporation | Soit H <sup>2</sup> O <sup>o</sup> . |
|-------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------|
| A           | 5,0185        | 0,4135                | 8,22                                 |
| B           | 5,0070        | 0,4155                | 8,15                                 |
| C           | 5,2781        | 0,0995                | 1,88                                 |
| D           | 2,387         | 0,0290                | 1,21                                 |

b) *Matières tannantes.* — On pèse 60 grammes d'écorce au trébuchet. L'extraction est conduite par

(1) Cette étude a pu être complétée grâce à l'accueil que nous a fait la Société « Les Tanins REY » et que nous remercions bien vivement en la personne de M. Louis Rey.

la méthode de Procter (34) à une température inférieure à 50° par 500 cc. d'eau distillée. Elle est reprise à 100° avec assez d'eau pour parfaire le litre. La durée totale de l'opération est de quatre heures. On filtre ensuite l'extrait au moyen d'une bougie de Berkefeld et après avoir jeté les 200 premiers centimètres cubes, on fait une prise de 50 cc., qui est évaporée à sec au B.-M. On pèse après séchage à l'étuve l'extrait total pour la quantité initiale.

La détermination des tanins est faite par la méthode à la poudre de peau : on agite 100 cc. de solution pendant un quart d'heure avec une quantité de poudre de peau correspondant à 6,5 gr. de peau anhydre.

Au préalable, la poudre est traitée par 1,3 cc. d'une solution à 10 % de  $\text{Cr}^2\text{Cl}^{16} 10 \text{H}_2\text{O}$  rendue basique par 3 % de  $\text{Na}^2 \text{CO}^3$ . On lave la peau, on l'exprime et on l'additionne d'eau de telle façon que son poids soit de 26,5 gr. Après agitation avec la solution tannique, puis filtration, 60 cc. (correspondant à 50 cc. de la liqueur initiale) sont évaporés à sec. On a ainsi les non-tanins qui, par différence avec l'extrait total, donne les tanins.

|   | Ext. pour 50 | Ext. % | Non tanins |      | Tanins |            |
|---|--------------|--------|------------|------|--------|------------|
|   |              |        | Pour 50    | %    | % bois | % bois sec |
| A | 0,1490       | 4,96   | 0,0630 gr. | 2,11 | 2,85   | 3,44       |
| B | 0,1684       | 5,61   | 0,0660     | 2,2  | 3,41   | 4,16       |
| C | 0,1258       | 4,28   | 0,552      | 1,76 | 2,52   | 2,54       |
| D | 0,1946       | 6,49   | 0,0592     | 1,97 | 4,52   | 4,58       |

Cette écorce est pauvre en matières tannantes et il est difficile de conclure à une relation entre la teneur de l'écorce et l'âge de l'arbre. Le bois B, toutefois, est un arbre mal venant.

L'extrait aqueux est clair, peu coloré, mais la concentration le fait foncer rapidement. Les moisiss-

sures apparaissent au bout de six jours. Après défécation, l'action sur la liqueur de Fehling est à peu près nulle. Après inversion, 20 cc. d'extrait contenant 0,141 gr. réduisent 7,6 cc. de Fehling, soit 0,0365 gr. de sucres réducteurs, ce qui fait pour 100 grammes d'écorce 1,36 gr.

### Caractérisation des matières tannantes.

#### CARACTÈRES GÉNÉRAUX

##### 1° *Réactifs des tanins.*:

a) Alun de fer à 1 % : précipité verdâtre brunissant.

b) Solution de cinchonine : précipité abricot granuleux.

c) Gélatine salée : précipité brun gélatineux.

2° *Teinture sur bande de Mulhouse* (35), bande de calicot mordancée au :

a) Fer : couleur grise légèrement jaune.

b) Fer fort : couleur grise noire teintée de brun.

c) Fer faible : couleur grise légèrement jaune.

d) Fer + alumine : couleur brun rouge pâle.

e) Alumine : couleur jaune bistrée.

La teinture est faite avec la solution d'extraction, à froid d'abord, puis en élevant la température jusqu'à l'ébullition. Cette bande est tout à fait caractéristique des tanins catéchiques donnant par décomposition de l'acide protocatéchique  $C^6H^3(CO^2H)(OH)^2$  3.4.

3° *Essais sommaires de tannage.* — Cet essai est fait sur un carré de peau de mouton agitée avec une solution à 2 % de tanins. La peau est traversée au bout d'une heure et demie.

Après lavage et séchage, elle est assez souple, mais fortement colorée en brun rouge : cette cou-

leur s'opposerait à l'emploi d'extrait de pin en tannerie.

#### CARACTÈRES DE GROUPEMENTS.

a) *Eau de brome* : quelques gouttes ajoutées à 3 cc. de solution tannante donnent un précipité brun gélatineux : on se trouve en présence de tanins catéchiques.

b) *Sulfure d'Ammonium* : Dans 25 cc. d'une solution à 2,5 % de tanins, on ajoute 3 gouttes de  $H^2SO^4$ . On fait bouillir, puis on filtre. Dans le filtrat, on dissout 5 gr. NaCl, puis 1 cc. de  $(NH^4)S^2$  3 cc. du filtrat sont dilués à 15 cc.

Au bout de quelques minutes : trouble léger. Un petit précipité se forme après quelques heures, ce qui indiquerait la présence de tanins pyrogalliques en faible proportion.

c) *Acétate de plomb acétique*. — On a un petit précipité floconneux brun. Le filtrat n'est pas coloré par l'alun de fer — même remarque que précédemment.

d) *Formol chlorhydrique* (36). — On fait bouillir sous réfrigérant 50 cc. de solution avec 5 cc. HCl et 10 cc. de HCOH à 40 %. A froid louche persistant. A l'ébullition, il se forme un abondant précipité saumon. Après filtration et séchage, il pèse 0,345 grammes. La solution contenait 0,425 gr. de tanins. Si l'on prend 0,95 comme coefficient (ce précipité répondrait à la formule  $[C^{14}H^9O^9)^2]n$ ).

On trouverait ainsi 76 % de tanins catéchiques. Cette réaction n'est pas rigoureusement quantitative, mais peut servir d'indication. Si on ajoute à 10 cc. du filtrat 1 cc. d'alun de fer et 5 gr. d'acétate de soude (sans agiter) il se forme à la partie inférieure une teinte verdâtre accusée. Il y a donc des tanins non précipités.

e) *Chlorure de diazobenzene* (37). — A 50 cc. d'une solution à 1 % de tanins, on ajoute 10 cc.

d'une solution de chlorhydrate d'aniline exactement diazotée à 0° :  $C^6H^5N^2Cl$ . Il se forme un abondant précipité brun qui confirme encore la prédominance des tanins catéchiques.

Teneur initiale : 0,605 grammes. Poids du précipité : 0,572 grammes..

Si nous prenons 1,32 comme coefficient de  $(C^{20}H^{14}O^9N^2)_n$  nous aurions 0,433 gr. de tanins catéchiques, soit environ 70 %.

#### CARACTÉRISATION INDIVIDUELLE.

Les réactions qui suivent servent à situer la matière tannante dans un groupe particulier à fin d'identification.

a) *Sulfate double de Fe et d'Am* : Précipité abondant vert foncé : protocatéchine.

b) *Acide nitreux* : Sur un cristal de  $Na^2 NO^2$  humecté de quelques gouttes d' $H^2SO^4 N/10$ , on verse 2 cc. de la solution. On a une coloration plus foncée mais sans virage au rose. On peut conclure à l'absence de l'acide ellagotannique. (formule supposée  $(C^{14}H^{10}O^{10})_n$ ).

c) *Sulfate de Cuivre*. — On a un précipité gélatineux brun. Si l'on ajoute de l'ammoniaque en excès, le précipité se solubilise en grande partie, mais incomplètement. La solubilité totale du précipité est caractéristique des écorces d'hemlock (*tsuga canadensis*) et des écorces de pin. Pour le pin maritime, il y aurait une légère différence due à la présence d'un acide plus fort que les polyphénols.

d) *Acide stanneux*. —  $Sn Cl^2 + HCl$  donne une couleur rose très nette avec l'infusion tannique (10 cc.). Cette réaction indique la présence de taninoïdes phlorogluciniques.

e) *Copeau de sapin* + HCl. — Le copeau humecté d'infusion, séché, puis traité par HCl fumant, donne une belle coloration violet-rouge intense. La phloroglucine se trouve caractérisée. La rapidité de la réaction montre qu'elle se trouve faiblement combinée. (Inversement, la phloroglucine est un réactif de la lignine).

f) *Sulfite de soude*. — Un cristal de  $\text{Na}^2 \text{SO}^3$  fait foncer la couleur de la solution.

g) *Acide sulfurique*. — La surface de séparation des deux couches est colorée en rouge bordeaux. Après addition d'eau, la coloration rouge persiste, quoique atténuée. Les phlobaphènes formés proviennent des tanins pyrocatéchiques.

h) *Eau de chaux*. — Précipité brun rouille floconneux abondant.

i) *Réactif de Kiliani*. — Environ 0,10 gr. de matière tannante sont triturés avec 2 cc. d'éther acétique. On décante et l'on ajoute 3 cc. d'acide acétique contenant 1 % de  $(\text{SO}^4)^3 \text{Fe}^2$  au 1/20. Puis avec une pipette, on verse 3 cc. d'acide sulfurique contenant 1 % de  $(\text{SO}^4)^3 \text{Fe}^2$  au 1/20. Il se forme deux zones séparées par un précipité marron clair. La couche supérieure est brune, la couche inférieure rouge bordeaux.

j) *Acétate de Plomb, puis soude en excès*. — Le filtrat est additionné de Na OH à 10 % en excès. On a une coloration jaune.

CONCLUSION. — L'écorce de pin maritime est pauvre en matières tannantes et l'extraction n'est pas pratiquement industrielle. L'extrait est en majeure partie composé de tanins catéchiques mais trop coloré pour un emploi pratique.

### Teneur en tanin du pin maritime.

Voulant différencier les caractères du bois de cœur et du bois d'aubier, nous avons fait les déterminations suivantes :

#### *Pour le cœur :*

|                      |      |   |
|----------------------|------|---|
| Tanins .....         | 1,9  | % |
| Non-tanins . . . . . | 2,85 | » |
| Humidité .....       | 8,4  | » |

#### *Pour l'aubier :*

|                      |      |   |
|----------------------|------|---|
| Tanins .....         | 0,56 | % |
| Non-tanins . . . . . | 1,10 | » |
| Humidité .....       | 8,2  | » |

Ces résultats confirment bien que :

1° Le cœur est plus pauvre que l'aubier en produits d'hydrolyse;

2° Il est plus riche en matières tannantes.

### Etude de l'extrait alcoolique.

L'extraction à l'alcool a suivi l'extraction à l'eau. Les 800 grammes de bois ont été lessivés à l'ébullition dix fois à l'alcool à 95 degrés redistillé sur la soude. Les solutions ont été réunies et évaporées au bain-marie. Le résidu a été dissous dans 1000 cc. d'alcool. Une prise d'essai de 20 cc. a donné 0,5412 gr. soit 27,06 grammes pour l'ensemble.

On a ainsi dissous 3,38 % du bois. Nous avons ensuite traité 10,374 grammes de bois épuisé comme ci-dessus par le mélange alcool et acide acétique au tiers. On a obtenu ainsi 0,2118 gr. de produits secs, soit 2,04 % de ce bois et 1,85 du bois initial. Ainsi l'alcool dissout 5 % environ du bois épuisé à l'eau. 950 cc. de la solution sont évaporés, puis sont traités par l'éther éthylique. On a ainsi 200 cc. de solution, dont 20 cc. contiennent 1,932 gr.

soit 19,32 gr. pour 950; d'où pour 1000 cc. (ou les 800 gr. de bois) : 20,35 gr. soit 2,54 % du bois. Cette solution contient les résines, les essences. Après concentration, nous l'avons traité à la benzine. Il est resté une huile brune, très visqueuse du poids de 1,92 grammes d'odeur vanillée agréable.

La partie insoluble de l'éther a été épuisée au chloroforme. On extrait ainsi une résine brune (0,853 gr.).

Par évaporation du solvant, puis dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, on a une poudre jaune claire qui est séchée sur  $P^2 O^5$ .

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

0,1157 grammes donnent :

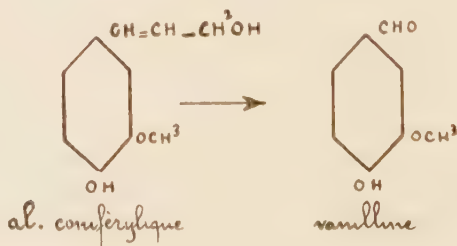
0,0676  $H^2O$  soit 0,0075 H soit H = 6,48 %

0,2800  $CO^2$  soit 0,0763 C soit C = 65,86 %

O = 27,66 %

Nous n'avons pu déterminer le poids moléculaire de ce corps. Klason et Fagerlind (38) ont trouvé 236 par cryoscopie dans l'acide acétique du produit extrait du pin sylvestre. L'oxydation par le mélange de Beckmann (60 grs. de bichromate de sodium, 80  $H^2 SO^4$  et 250 d'acide acétique) a été faite sur ce produit en solution acétique. Nous avons obtenu un produit à odeur vanillée sans pouvoir toutefois le faire cristalliser. Klason suppose donc, quoique le poids moléculaire soit élevé qu'on se trouve en présence de l'alcool conférylique.

C = 66,6  
H = 6,66  
O = 26,67  
M = 180



La substance insoluble dans  $\text{CHCl}_3$  a été analysée :

|            |            |                      |               |         |   |
|------------|------------|----------------------|---------------|---------|---|
| 0,1420 gr. | 0,0723 gr. | $\text{H}_2\text{O}$ | 0,00804 H gr. | 5,66 %  | H |
|            | 0,3124     | $\text{CO}_2$        | 0,0851 C      | 59,83 % | C |
|            |            |                      |               | 34,51 % | O |

Ce serait d'après Klason une forme dimère de l'alcool oxyconiférylique  $(\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4)^2$ . La composition centesimale

$$\text{H} = 6,12$$

$$\text{C} = 61,23$$

$$\text{O} = 34,37$$

Donc le traitement par l'alcool à 95 degrés du bois donne 3,38 % de produits se répartissant d'après les résultats trouvés comme suit :

Extrait total du bois :

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| pour 800 gr. : ..... | 27,06 gr. |
| pour 100 gr. : ..... | 3,38 %    |

Résines, essences :

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| pour 800 gr. : ..... | 18,43 gr. |
| pour 100 gr. : ..... | 2,29 %    |

Alcool coniférylique (?) :

|                      |          |
|----------------------|----------|
| pour 800 gr. : ..... | 2,77 gr. |
| pour 100 gr. : ..... | 0,34 %   |

Alcool oxyconiférylique (?) :

|                      |          |
|----------------------|----------|
| pour 800 gr. : ———   | 6,61 gr. |
| pour 100 gr. : ..... | 0,82 %   |

Clève von Euler (39), a extrait ainsi 6,4 % du bois de sapin. Elle trouve que 2,2 % sont solubles dans le benzol et que le reste réduit la liqueur de Fehling après inversion. La résine d'alcool serait formée d'hydrates de carbone et de lignine. Klason (40) suppose que les éthyl-glucosides du bois sont facilement solubles dans l'alcool, solubilité facilitée par l'acide acétique. Par le dosage de la lignine à l'acide sulfurique, 40 % des « résines d'al-

cool » passent en solution. Par extraction avec le mélange alcool benzine, on a des résultats variant de 4,6 à 12,6 %.

**Teneur du pin maritime en « résines d'alcool ».**

|          | Individus     | Poids  | Extrait<br>en grs. | Extrait<br>‰ | Extr.<br>à l'éther | Résines<br>d'alcool |
|----------|---------------|--------|--------------------|--------------|--------------------|---------------------|
|          | ---           | ---    | ---                | ---          | ---                | ---                 |
| Bois     | 17 ans.....   | 4,640  | 0,2303             | 4,84         | 2,7                | 2,14                |
| »        | 30 ans.....   | 8,737  | 0,4149             | 4,75         | 2,20               | 2,55                |
| »        | 60 ans.....   | 8,395  | 0,5694             | 6,78         | 1,62               | 5,16                |
| »        | 60 ans cœur.  | 8,095  | 0,433              | 5,33         | 1,32               | 4,03                |
| »        | 60 ans aubier | 12,020 | 0,7741             | 6,43         | 4,0                | 2,43                |
| Branches | .....         | 7,185  | 0,2943             | 4,12         | 3,55               | 0,57                |

**Teneur des conifères en résines d'alcool.**

|                        |        |                   |
|------------------------|--------|-------------------|
| Pinus Palustris .....  | 1,32 % | (Schorger)        |
| Picea Canadensis.....  | 1,36   | (Hugo Muller) 41) |
| Picea Excelsa .....    | 0,97   | (Hugo Muller)     |
| Picea Excelsa .....    | 3,3    | (Klason)          |
| Pinus sylvestris ..... | 1,63   | (Hugo Muller)     |
| Pinus maritima .....   | 3,38   |                   |

Pour conclure, nous pouvons dire que l'hydrolyse faible dissout de 7 à 15 % du bois de pin.

Nous retrouvons dans la fraction dissoute des produits de nature cellulosique et des matières incrustantes, ce qui montre bien que les résultats de l'analyse chimique ne correspondent pas toujours à ceux de la classification botanique.



## LA LIGNINE

---

Ce constituant du bois a une grande importance au point de vue industriel. D'abord, il imprègne plus que tout autre corps les celluloses, et, de ce fait, son élimination conduit à des produits de plus en plus purs. Ensuite, la lignine étant dissoute par les oxydants dans la préparation de la pâte à papier, nous la retrouvons dans les lessives résiduelles au moment de la récupération. Par conséquent, d'élément encombrant et indésirable qu'elle était, la lignine devient un sous-produit intéressant, même rémunérateur.

### 1° Définition.

La plus simple que l'on puisse donner est celle de Schulze (42) : la lignine est la substance incrustante des membranes cellulosiques. Il admet qu'elle éthérifie la cellulose, tandis que Payen la considère comme substance intra-cellulaire.

Pour Wislicenus (43) la lignine est l'ensemble provenant de l'adsorption de la sève de construction ou de la sève du cambium par les fibres cellulosiques. A l'heure actuelle, cette dernière théorie d'adsorption est admise, mais le produit obtenu par voie chimique diffère avec chaque méthode employée et il est désirable, ainsi que s'exprime Clève von Euler (44), de définir, une fois pour toutes, ce qu'elle appelle la teneur absolue en lignine du bois.

En effet, ainsi que nous allons le voir dans les méthodes indiquées par les auteurs, certaines substances solubles dans l'alcool et dans le benzol sont ou ne sont pas considérées comme faisant partie de la lignine. C'est la « teneur rationnelle » en lignine du bois.

## 2° Méthodes de préparation.

Elles sont très nombreuses, mais, le plus souvent difficiles à appliquer dans les analyses de bois.

Schulze (42) extrait la lignine par traitement du bois avec  $KClO_3$  et  $HNO_3$ . Un grand nombre d'auteurs saccharifient la cellulose par les acides minéraux et la lignine reste insoluble. Flechsig, Wilkening, Klason (45), König (46) emploient l'acide sulfurique. Bechamp, Willstätter (47), se servent de l'acide chlorhydrique concentré, tandis que Danegville (48) le préfère à l'état gazeux. König (49) traite le bois par la glycérine sulfurique. Buhler, Ungar, Legeler (50) par le phénol bouillant.

Schmidt (51) l'isole de ce qu'il dénomme « la substance squelettique » par traitement au peroxyde de chlore  $ClO_2$  suivi d'un lessivage au sulfite de soude. Karrer (52) sépare la lignine par le bromure d'acétyle et König (53) par l'eau oxygénée à 3 %. Enfin les traitements par les alcalis (soude, carbonate de soude, ammoniac) sont très nombreux, mais le produit obtenu a besoin de nombreuses purifications, car les hemicelluloses, et même les celluloses faibles sont dissoutes par ces traitements.

De toutes ces méthodes d'obtention, nous en avons retenu trois comme étant les plus pratiques à employer dans un laboratoire d'analyses : *a*) la méthode de Willstätter à l'acide chlorhydrique concentré; *b*) de Klason, à l'acide sulfurique dilué; *c*) de Legeler, au phénol.

a) On traite la farine de bois qui a été extraite à l'éther et séchée à l'étuve par l'acide chlorhydrique très concentré ( $D=1,225$ ), soit 200 cc HCl pour 10 gr. de bois. Le tout est placé dans un flacon bouché à l'émeri, maintenu à  $0^{\circ}$  et agité fréquemment. Au bout d'une demi-heure on filtre et le produit obtenu est lavé à l'eau, à l'éther; on sèche et pèse. La filtration pose un problème difficile à résoudre, car la lignine colmate instantanément les filtres (même le creuset de Gooch) et l'acide dissout les papiers.

Le mieux est d'opérer avec un creuset en alundon, ustensile qui rend le plus grand service dans l'analyse des bois. Sinon, on peut filtrer sur sable quartzeux lavé à HCl et séparer le sable par lévigation. Cette dernière opération a le défaut d'être un peu longue.

Nous avons employé également une fraction de bougie Berkefeld pour épuiser la majeure partie du liquide, puis, le filtrat déjà aggloméré en petits fragments est rejeté dans un creuset de Gooch.

A cet état, la lignine est lavée et essorée comme un corps cristallisé.

L'acide chlorhydrique ( $D=1,225$ ) à 45 % est préparé au moment de l'emploi en faisant barboter dans un acide à  $32^{\circ}$  Bé du gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation. L'acide doit être maintenu par un mélange réfrigérant, à une température voisine de —  $3^{\circ}$  ;

b) L'acide sulfurique employé répond à la formule  $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  et contient 64 %  $H_2SO_4$ . Avec une concentration plus forte (72 %) le résidu est plus long à filtrer. Si la concentration est plus faible (60 %) les résultats ne varient sensiblement pas. (Klason) (45).

1 gramme environ de farine de bois est traité par 50 cc. d'acide dans un flacon bouché à l'émeri. L'agitation pendant une nuit est nécessaire pour

répartir le bois dans l'acide. La filtration est un peu plus facile que dans le cas précédent, et, après avoir étendu l'eau, on peut recueillir la lignine sur un petit entonnoir de Büchner. On lave à l'eau chaude, on sèche à 100° dans un *gaz inerte*, puis on pèse.

Les résines sont extraites par 50 cc. d'alcool bouillant. Le filtrat évaporé donne le poids de ces dernières. On ajoute alors 5 cc. de potasse N/10 pour neutraliser l'acide restant absorbé malgré les meilleurs lavages. On lave à l'eau froide jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus alcalin. Le filtrat est séché, pesé, puis calciné pour avoir le poids de cendres que l'on déduira du poids de lignine initial.

Le lavage à la potasse est fait à froid, car, à chaud, nous nous sommes aperçus d'un commencement de dissolution de la lignine. D'ailleurs, König ne l'emploie pas, mais alors il reste un pourcentage d'acide sulfurique très variable (de 6 à 10 %) impossible à éliminer.

Ajoutons que l'on peut employer le creuset de Gooch pour filtrer, à condition de laisser déposer la lignine avant de la séparer.

c) La méthode au phénol permettant le dosage pondéral de la cellulose est décrite à ce chapitre.

En comparant les deux méthodes précédentes, nous voyons qu'il y a une différence dans le résultat, puisque Willstätter ne parle pas d'une extraction finale à l'alcool, et Klason d'un épuisement préalable à l'acétone ou l'éther.

A notre avis, pour le bois de pin, l'extraction à l'éther est indispensable et néanmoins exacte puisqu'elle n'entraîne que des matières qui ne répondent pas à la définition de Wislicenus. Au contraire, l'étude des produits d'hydrolyse a montré la présence d'alcool coniférylique et d'un dimère de l'alcool oxyconiférylique, substances solubles

dans l'alcool et devant être comprises dans le terme lignine. Donc, dans n'importe quelle méthode, on doit :

- 1° Extraire à l'éther au préalable;
- 2° Ne pas faire d'extraction postérieure.

|                          |                                | Fois    | Bois     | Lignine |       |
|--------------------------|--------------------------------|---------|----------|---------|-------|
|                          |                                | initial | désésin. | pesée   | %     |
|                          |                                | gr.     | gr.      |         |       |
| Bois de 17 ans n. g..... | HCl                            | 2.116   | 2.083    | 0.592   | 28.41 |
|                          | H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> | 6.563   | 5.474    | 1.578   | 28.8  |
| Bois de 110 ans g.....   | HCl                            | 4.3982  | 4.218    | 1.572   | 32.4  |
|                          | H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> | 1.4669  | 1.8863   | 0.6488  | 33.0  |

La méthode à l'acide sulfurique semble donner un pourcentage légèrement supérieur. Konig et Rump l'attribuent à une sulfonation partielle de la lignine, mais Klason prétend n'avoir pu vérifier ce fait par la détermination de Carius.

Dans les deux méthodes, il se produit au début de la réaction, une coloration verte, très pure surtout par l'acide chlorhydrique. Nous supposons que les pentosanes hydrolysées et transformées en furfurole se combinent à la phloroglucine également mise en liberté par l'hydrolyse pour donner un phloroglucide vert. La couleur finit par disparaître et se change en rouge pourpre atténué par addition d'eau. Ce sont alors les polyphénols polymérisés par les acides, mais insolubles qui donnent cette coloration.

C'est de cette façon que nous interprétons ces réactions colorées en parfait accord d'ailleurs avec les réactions caractéristiques de ces corps.

### 3° Constitution.

La lignine telle qu'on peut l'obtenir n'étant pas un corps pur, il s'en suit que sa constitution donne lieu à des hypothèses que les chercheurs ont essayé

de vérifier. On a fait son analyse élémentaire, celle de ses dérivés, celle des produits de décomposition pour arriver à en donner une formule acceptable.

*Analyse.* — Par combustion organique, on a une première idée de la teneur en C, H et O de la lignine. Dans le tableau suivant, nous avons groupé les résultats obtenus par divers auteurs ainsi que les formules qu'ils en déduisent :

| Auteurs   | Méthode<br>de préparation               | Formule                                         | Pourcentage en |      |       |                 |
|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------|------|-------|-----------------|
|           |                                         |                                                 | C              | H    | O     | OH <sup>3</sup> |
| Schulze . | HClO <sup>3</sup> et HNO <sup>3</sup>   | C <sup>18</sup> H <sup>24</sup> O <sup>10</sup> | 55.55          | 5.83 | 38.62 |                 |
| Klason... | H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> à 70 o/o | C <sup>28</sup> H <sup>38</sup> O <sup>12</sup> | 66.67          | 5.49 |       |                 |
| Hägglund  | HCl concentré                           |                                                 | 66.4           | 5.52 |       | 14.39           |
| Klason... | H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> à 64 o/o |                                                 | 63.97          | 5.32 |       |                 |
| Leyman .  | Soude alcool.                           | C <sup>40</sup> H <sup>44</sup> O <sup>15</sup> | 62.62          | 5.78 | 31.60 | 15.81           |

Pour vérifier si le produit obtenu par les méthodes précédemment décrites correspond à la lignine, nous avons effectué une combustion qui donne les résultats suivants :

0,2794 grammes de corps ont donné :

0,024 gr. de cendres.

0,1242 gr. de H<sup>2</sup>O

0,6065 gr. de CO<sup>2</sup>

soit : 0,00188 H soit 4,97 %

soit : 0,1650 C soit 59,08 %

Nous avons un résultat assez différent des précédents. La lignine s'oxyde rapidement pendant le séchage à 105 degrés à l'étuve, et il y a eu absorption d'oxygène. Ce corps a donc été préparé par séchage dans un gaz inerte, et voici les résultats obtenus après dessiccation sur P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>.

|                  |                                    |                        |      |          |
|------------------|------------------------------------|------------------------|------|----------|
| Lignine. . . . . | HCl (1)                            | 0,2070 gr. ont donné : |      |          |
| 0,0918           | H <sup>2</sup> O                   | soit 0 0102            | H et | 0/0 5,1  |
| 0,4992           | CO <sup>2</sup>                    | soit 0.1362            | C et | 0/0 65,8 |
| Lignine. . . . . | SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> (1) | 0,2543 gr. ont donne : |      |          |
| 0,1187           | H <sup>2</sup> O                   | soit 0,0132            | H    | 0/0 5,18 |
| 0 5930           | CO <sup>2</sup>                    | soit 0 1617            | C    | 0/0 63,6 |

Les dérivés de la lignine sont assez nombreux. Les plus simples sont : la chlorolignine préparée par Cross et Bevan, puis par Paschke (54) de formule C<sup>38</sup>H<sup>46</sup>Cl<sup>5</sup>O<sup>15</sup>; l'acide lignosulfonique de Klason (33) et son sel de baryum C<sup>40</sup>H<sup>44</sup>O<sup>17</sup>S<sup>2</sup>Ba montrant l'existence de groupes CO.

la p. bromobenzyls lignine C<sup>36</sup>H<sup>28</sup>O<sup>4</sup> <  $\begin{matrix} (\text{COC}^6\text{H}^5)\text{Br}^1 \\ (\text{OCH}^3)^4 \end{matrix}$  obtenue par Beckman et Liesche (55) qui admettent ainsi la présence de 2 groupes hydroxyles.

la nitrolignine acétylée de Fischer et Tropsch (56) C<sup>50</sup>H<sup>15</sup>N<sup>3</sup>O<sup>28</sup> et de nombreux autres plus ou moins bien définis. Le plus intéressant est l'acide lignosulfonique qui a permis à Klason (33) de prouver l'existence de deux lignines.

*Détermination des groupes méthoxyles OCH<sup>3</sup>.* — Cette détermination est très importante, si l'on admet que la lignine possède tout le méthoxyl que l'on trouve dans le bois. C'est pour cela que Cross et Bevan(57) appellent ce groupe « la constante chimique de lignification ». On a donc intérêt à préparer une cellulose ou plutôt une pâte à papier exempte de OCH<sup>3</sup> (Quoique ces auteurs prétendent que la  $\beta$  cellulose en contienne). D'autre part, en supposant que la lignine est la même pour tout les bois, si tout le méthoxyl est combiné à la lignine, le rapport de ces deux constituant est constant. C'est ce que Dore (58) a montré pour le sequoia sempervirens et pour les résineux en général.

Pour le chêne, il a trouvé au contraire que les deux tiers restaient fixés à la lignine et il croit que le reste n'y est pas solidement fixé.

(1) Ces lignines provenaient de pin de 50 ans.

Ritter et Fleck(9) supposent que ce groupe  $\text{OCH}^3$  mobile donnerait lorsqu'on carbonise le bois le méthanol de distillation. Ils expliquent la différence de rendement entre les bois à feuilles larges et les bois à feuilles aciculaires par le départ plus facile des  $\text{OCH}^3$  faiblement fixés à la lignine.

Dans une publication ultérieure, Ritter (59) trouve un rendement de 66 % en produits méthylés à partir du  $\text{OCH}^3$  initial (mais il y a une différence de teneur des résidus de carbonisation pour les deux genres de bois). Il admet alors que la lignine n'a pas la même composition dans les résineux et les bois à feuilles larges.

*Méthode de Zeisel (60) modifiée par Hesse (61).*

— Le principe du dosage repose sur le chauffage de la substance à examiner avec l'acide iodhydrique ( $d = 1,7$ ) pour former l'iodure de méthyl  $\text{ICH}^3$ . On en fait barboter les vapeurs dans une solution alcoolique d'azotate d'argent. Il se forme le précipité  $\text{Ag I} - 2\text{NO}^3\text{Ag}$  que l'on transforme par  $\text{HN O}^3$  très diluée en  $\text{Ag I}$ . Ce corps est pesé sur creuset de Gooch et son poids multiplié par 13,2 représente le poids de  $\text{OCH}^3$ . On trouvera les détails du mode opératoire dans « Les méthodes de la Chimie Organique », par Weyl(62).

Voici les résultats que nous avons obtenus pour le bois de pin maritime :

| Corps                                 | Poids<br>en gr. | Ag I<br>pesé | $\text{OCH}^3$<br>corresp. | $\text{OCH}^3$ % |
|---------------------------------------|-----------------|--------------|----------------------------|------------------|
| Lignine HCL .....                     | 0,4391          | 0,4528       | 0,0577                     | 13,16            |
| Lignine $\text{H}^2\text{SO}^4$ ..... | 0,1774          | 0,1891       | 0,0249                     | 14,06            |
| Bois de 30 ans .....                  | 0,2945          | 0,1241       | 0,0163                     | 5,48             |
| Bois de 17 ans .....                  | 0,2644          | 0,1085       | 0,0143                     | 5,42             |
| Bois de cœur .....                    | 0,3918          | 0,1407       | 0,0186                     | 4,73             |
| Cellulose au phénol .....             | 0,3328          | 0,0576       | 0,0076                     | 2,28             |
| Cellulose (Cross et B) .....          | 0,2578          | 0,0368       | 0,0048                     | 1,88             |

Auparavant, deux essais témoins nous ont don-

né 0,0085 gr. d'Ag I. Ce chiffre a donc été retranché des poids d'Ag I pesé. La lignine préparée par  $H^2SO^4$  renfermant du sulfate de potassium, nous avons placé sur le trajet du courant gazeux un tube contenant une terre ferrugineuse humide pour absorber les vapeurs d' $H^2S$  formées (limonite des Ardennes).

Il n'y a aucun trouble noir dans le flacon à azotate. Un bon résultat est difficile à obtenir avec les substances contenant du soufre, aussi celui-ci nous semble-t-il satisfaisant.

*Pentosanes de la lignine.* — Ces corps dont nous avons parlé dans le chapitre précédent, se retrouvent dans la lignine préparée par n'importe qu'elle méthode.

Divers auteurs ont émis l'hypothèse que les pentosanes préexistaient parce qu'elles étaient chimiquement liées à la lignine; Hågglund(63) en trouve ainsi 4 % dans la lignine, et il prétend que l'arabane seule a été ainsi identifiée. Heuser(64) attaque cette théorie et estime que les pentosanes ne sont ni liées à la lignine, ni à la cellulose, puisqu'on peut les extraire pratiquement en totalité par hydrolyse. Il en déduit donc que c'est une impureté résistant énergiquement aux traitements acides. Le fait que le traitement à l'eau acétique du bois de pin donne du xylose et de l'arabinose nous rapprocherait de l'explication d'Heuser.

Kurschner(65) appuie la théorie d'Hågglund et a trouvé 6 % de pentosanes, quoique ce dernier n'ait trouvé que 3,89 %. Klason détermine 1,7 % de produits furfurogènes. Pour comparer nos déterminations de lignine, nous avons dosé les pentosanes dans les produits préparés en appliquant la méthode de Tollens déjà décrite, mais en précipitant le furfurol à l'état d'hydrazone(1) (Chalmot, Flint et Tollens(66) puis par la phloroglucine (11).

|                                                  |       | Poids de<br>lignine | Pd. de<br>précipi. | Pentosanes |      |
|--------------------------------------------------|-------|---------------------|--------------------|------------|------|
|                                                  |       |                     |                    | du poids   | %    |
| Lignine HCL . . . . .                            | par I | 3,294               | 0,094              | 0,0804     | 2,42 |
|                                                  | II    | 2,7103              | 0,0640             | 0,0617     | 2,28 |
| Lignine H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . . | I     | 2,992               | 0,0706             | 0,0705     | 2,36 |
|                                                  | II    | 2,2678              | 0,0426             | 0,0427     | 1,89 |
| Lignine des liq. de cuisson                      | I     | 2,0198              | 0,0110             | 0,0106     | 0,52 |

Les pentosanes sont donc des corps très stables et difficiles à éliminer. Heuser pense qu'il faudrait compléter la préparation de la lignine en faisant bouillir celle-ci avec des acides étendus, mais cela aurait le défaut d'éliminer les groupes acétyles.

*Distillation de la lignine.* — Fischer et Schrader(67) ont étudié la décomposition de la lignine et ont exposé, à la suite de ces expériences une théorie remarquable sur la formation de la houille(68).

Ils ont trouvé de l'acide acétique, de l'acide formique, peu ou point de méthanol et des phénols dans les goudrons.

Heuser et Skiolderbrand(69) ont trouvé 13 % de goudrons, 1, 29 d'acide acétique, 0,90 d'alcool méthylique, 50 % de charbons.

Nous avons soumis à la distillation destructive 200 gr. de lignine et nous trouvons :

74 grs. de jus pyroligneux, soit 37 %  
18 grs. de goudrons,                   »   9 %

Dans le pyroligneux, nous avons pu déceler la présence d'acétone par le bisulfite de soude. L'acidimétrie du jus a donné pour 20 grs 0,24 gr. de CH<sup>3</sup>CO<sup>2</sup>H, soit 0,89 pour le jus total et 0,45 % de la lignine. le résidu de charbon était de 112 grs. soit 56 %.

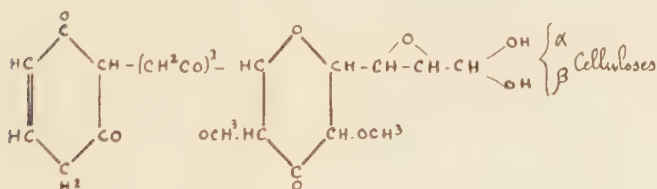
Les résultats peuvent se condenser comme suit :

Charbon, 56 %; acide acétique, 0,45; jus pyroligneux, 37 %; goudrons, 9 %.

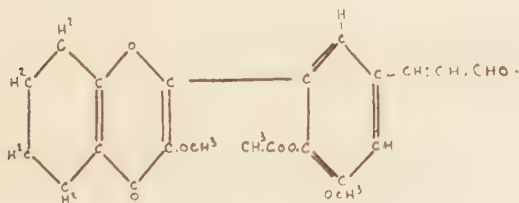
Pictet(70) a étudié les goudrons de lignine et a trouvé 60 % de carbures saturés. La distillation de la lignine a été très étudiée pour aider à l'établissement de sa formule de constitution : certains comme Kalb et Jonass (71) concluent à sa nature alphasatique.

D'autres comme Klason, Fischer, Honig(72) prétendent qu'elle est purement aromatique; enfin beaucoup d'autres s'abstiennent quant à la conclusion (Karrer, Bodding-Winger, Pictet).

*Formules de constitution.* — Cross et Bevan(57) représentent la lignine par un complexe formé d'un noyau hexagonal céto-cyclique et d'un noyau hydropyronique, deux fois méthoxylés.



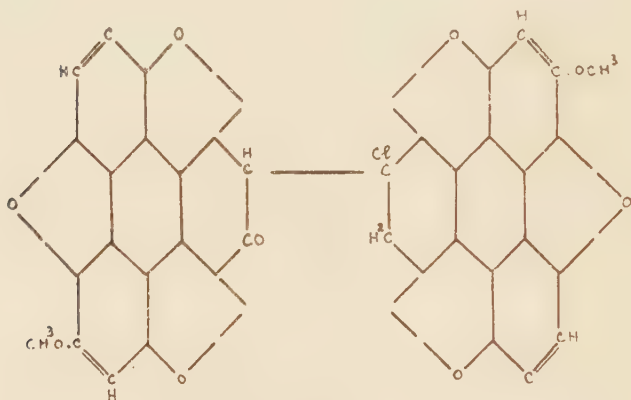
Klason(33) admet la formation de la lignine à partir de l'alcool coniférylique. La combinaison de  $\text{SO}_2$  avec la lignine lui suggère la présence de deux lignines : l' $\alpha$  lignine et la  $\beta$  ou carboxyl-lignine. L' $\alpha$  serait la combinaison d'un noyau chromonique et d'une molécule d'alcool coniférylique acétylé.



Clève von Euler(73) donne à la  $\beta$  lignine la forme suivante :



Quant à Schrauth(74) qui se base sur les carbures d'hydrogène obtenus dans la réduction de la lignine, il admet la formation de celle-ci par condensation de noyaux furaniques. La formule est la suivante :



Si l'on compare cette formule à celle d'un carbure obtenu par Willstater et d'un perhydro 0-10 benzo-phénanthène — préparé synthétiquement par Gaurie — on remarque une concordance parfaite.



D'ailleurs Schmidt(51) prétend que ces formules n'ont de valeur que pour les corps élémentaires de

la substance ligneuse, restant convaincu que la lignine est formée en grande partie de polysaccharides.

### Teneur en lignine du pin maritime.

Klason donne pour le sapin les chiffres suivants :

Sapin 100 ans, 26,6 %; sapin de 80 ans, 29,5 %; bois rouge de pin, 35,8 %; au dessus de cette partie, 37,1 %; au dessous, 28,1 %.

Par la méthode qu'il préconise, modifiée par nous, nous avons trouvé :

| Bois                        | Bois initial | Lignine trouvée | Lignine o/o |
|-----------------------------|--------------|-----------------|-------------|
| 17 ans non gemmé.....       | 5 4744       | 1 578           | 28 8        |
| 22 ans non gemmé.....       | 1,034        | 0 2937          | 28.4        |
| 22 ans cœur (bois rouge)... | 2 4920       | 0.772           | 31.0        |
| 22 ans non gemmé Aubier ..  | 1.3610       | 0 364           | 26 8        |
| 22 ans cambium.....         | 0,9343       | 0 2158          | 23.1        |
| 50 ans non gemmé.....       | 3 044        | 0 8692          | 28 6        |
| 50 ans gemmé.....           | 11,620       | 3 675           | 31 2        |
| 50 ans gemmé .....          | 3,3151       | 1 126           | 33 9        |
| 110 ans gemmé.....          | 1,9669       | 0 6488          | 32 3        |
| 110 ans aubier.....         | 3,375        | 0 940           | 28 1        |
| Branches.....               | 1,2862       | 0 3328          | 25.8        |
| Pommes sèches.....          | 1,6904       | 0,738           | 43 6        |
| Ecorce.....                 | 1,878        | 0 978           | 52 2        |

Nous pouvons déduire des résultats précédents que :

1° Le bois d'aubier est moins lignifié que le bois de cœur;

2° Les arbres jeunes sont moins incrustés que les arbres âgés;

3° Le gemmage augmente légèrement la teneur en lignine comme si le tissu blessé s'incrustait davantage;

4° Les tissus morts (pommes sèches, écorce) sont particulièrement riches en lignine,

*Comparaison du pin maritime avec les autres  
conifères.*

|                          | Eau $\frac{\circ}{\circ}$ | Teneur $\frac{\circ}{\circ}$ |
|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Pinus maritima.....      | 0                         | 28 5                         |
| Pinus ponderosa (1)..... | 5                         | 26 6                         |
| Pinus strobus.....       | 3.90                      | 26.50                        |
| Pinus monticola.....     | 7                         | 26,4                         |
| Pinus palustris.....     | 5                         | 27 7                         |

Pour conclure, nous pensons que si la lignine renferme des produits furfurogènes, on ne doit pas en déduire qu'elle est constituée par des polysaccharides. Il est probable qu'elle renferme non pas un seul corps, mais plusieurs complexes, dont certains sont de nature aromatique (polymènes de l'alcool coniférylique par exemple).



(1) La méthode employée par l'auteur n'est pas connue.

## LES CELLULOSES

On désigne sous ce nom un groupe de constituants organiques d'origine principalement végétale, mais aussi quelquefois animale.

### 1° Définition.

La cellulose, au point de vue physiologique, constitue l'ossature ternaire des cellules organiques (77) On donne le nom de cellulose *normale* au type qui se rapproche le plus de la cellulose la plus pure, le coton. Sa composition centésimale et ses relations avec les sucres lui assignent la formule  $(C_6H^{10}O_5)^n$ . Mais dans la nature, il existe surtout des celluloses *composées*, combinées ou éthérifiées par des matières ligneuses, pectiques, ou grasses. Dans le bois qui nous intéresse, les celluloses simples  $(C_6H^{10}O_5)$  sont représentées par les hémicelluloses (dont nous avons parlé), les celluloses composées par la lignocellulose, et peut être par les cuto-celluloses et adipo-celluloses (Cf Oléorésines-1°). Aussi, au point de vue industriel, le terme cellulose est donné au reliquat du traitement alcalin ou oxydant des tissus végétaux. C'est donc dans ce sens que nous emploierons ce mot.

### 2° Composition.

La composition analytique centésimale de la cellulose pure est la suivante :

$$C = 44,4$$

$$H = 6,3$$

$$O = 49,5$$

et toujours de 0,1 à 0,05 % de cendres. Les bois donnent une cellulose légèrement plus oxydée contenant 51 % d'oxygène.

Nous avons fait l'analyse d'une cellulose préparée à partir d'un pin âgé de 30 ans.

Pesé : 0,2087 grammes. Cendres : 0,0017.

CO<sup>2</sup> = 0,3316 gr. soit C = 0,0903 gr. soit % 43,71

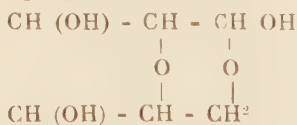
H<sup>2</sup>O = 0,1120 gr. soit H = 0,0124 gr. soit % 6,04

O = % 50,25

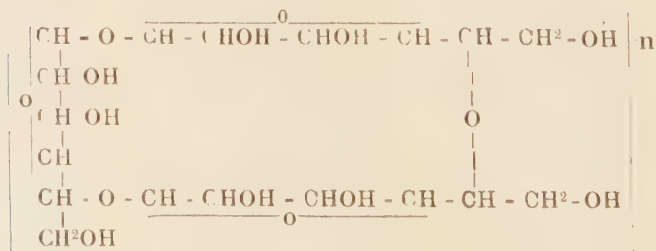
La formule correspondant à la composition centésimale serait, nous l'avons vu, C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>)<sup>n</sup>. De nombreux auteurs ont cherché à donner la formule développée de ce corps. Malheureusement, l'état colloïdal typique de la cellulose a empêché la détermination de son poids moléculaire. De plus, certains ont cherché à en donner une formule développée en se basant sur ses propriétés chimiques, sans qu'ils aient pu pour cela mesurer « n ». Les éthers sont bien connus : nitrates, acétates, pour ne parler que de ceux qui tiennent une place énorme dans l'industrie chimique.

Les groupes OH sont à forme anhydridique et la position des groupes CO est difficile à déterminer.

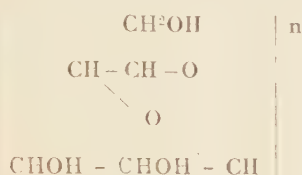
Green (78) a proposé la formule suivante :



Irvine, dans un travail (récent) (79), a établi le schéma :



Hibbert propose une formule en accord également avec les résultats d'Irvine.



L'action des acides sur la cellulose donne l'hydrocellulose caractérisée par son pouvoir réducteur sur la liqueur de Felhing. « L'indice de Cuivre » (80) permet l'évaluation du degré d'hydrolyse. Mais tandis que cette action est due à une modification artificielle de la cellulose, les oxycelluloses constituants naturels des bois réduisent la liqueur cupro-potassique assez fortement; elles contiennent des groupes carbonyles et méthoxyles et donnent du furfurool par la distillation de Tollens.

(L'indice furfuraldehydique est appelé « Pentosanes de la cellulose » par les auteurs américains.) Ajoutons que certains traitements oxydants (acides nitrique, chromique) agissant sur la cellulose, permettent d'obtenir des oxycelluloses très furfurogènes (81). Dans le bois, nous avons donc associé à la lignine :

1° Une cellulose normale que l'on dénomme  $\alpha$  (82).

2° Une cellulose oxydée que l'on dénomme  $\beta$

3° Une cellulose non fibreuse (Hémicellulose) que l'on dénomme  $\gamma$

$\alpha$  résiste aux agents hydrolysants (soude, acides) et de « blanchiment » (chlore). Elle ne contient pas de groupes CO actifs, donne des éthers. Elle représente en grande partie la cellulose industrielle.

$\beta$  est attaquée par les agents hydrolysants et oxydants énergiques qui la convertissent en dérivés solubles. Elle est caractérisée par des groupes

CO actifs et des groupes méthoxyles  $\text{OCH}_3$ . Elle fournit du furfurol à la distillation chlorhydrique : c'est donc une oxycellulose.

$\gamma$  est composée de substances ayant une grande ressemblance d'aspect avec la véritable cellulose, mais elle se résoud facilement en hydrates de carbone simples sous l'action hydrolytique des enzymes, des acides ou des alcalis dilués. Cette cellulose peut se confondre avec les « hémicelluloses ».

## 2<sup>e</sup> METHODE DE PREPARATIONS

Elles sont extrêmement nombreuses. Schulze et Henneberg (83) ont proposé de faire digérer pendant plusieurs jours la substance à analyser avec un mélange  $\text{KClO}_3$  et  $\text{HNO}_3$ -Hoffmeister (84) emploie l'acide chlorhydrique et  $\text{ClO}_3\text{K}$ . H. Muller (85) l'eau de brôme à saturation, Cross et Bevan (85) ont beaucoup travaillé sur la question des celluloses. Ils ont proposé deux méthodes : l'une par chloration, que nous verrons en détail, l'autre en employant l'acide azotique dilué. König (87) fait digérer la substance ligneuse dans la glycérine et l'acide sulfurique ( $d = 1,23$ ) et Schwalbe (88) la soumet à l'action des oxydes de l'azote.

Zeizel (89) se sert de l'acide nitrique dilué et du permanganate de potassium. Bühler (90) du phénol, Schmidt (91) du peroxyde de chlore.

Ces méthodes ont été critiquées et la conclusion est qu'elles ne donnent aucun résultat concordant.

Certaines laissent intactes les hémicelluloses, d'autres les suppriment plus complètement. A l'heure actuelle, la méthode de chloration de Cross et Bevan modifiée par Renker (92) est adoptée comme « standard » par le « Forest Products Laboratory » des Etats-Unis. Aussi l'avons-nous employée pour l'analyse du pin maritime, afin d'avoir des résultats comparables.

### 1° Mode opératoire.

2 grammes de copeaux (nous avons employé du bois râpé mécaniquement) sont placés dans un creuset de Gooch et extrait au Soxhlet 3 à 4 heures par un mélange en parties égales d'alcool et de benzol. Le fond du creuset de Gooch est recouvert d'étoffe de coton cousue soigneusement par les trous à l'aide d'un cordonnet également en coton (1). On lave à l'eau chaude à l'aide d'une pompe à vide. La pâte mécanique est transvasée dans un bécher de 250 cc. à l'aide d'une petite spatule et après avoir été répartie sur le fond, on la soumet à un lent courant de chlore lavé pendant vingt minutes. Le tube d'arrivée doit être à 1 cm. au-dessus du bois.

Après chloration, on ajoute quelques centimètres cubes d'une solution de  $\text{SO}_2$  et on jette le tout dans le creuset de Gooch. On lave à l'eau, puis on place le creuset dans un petit bécher et l'on recouvre juste les fibres avec une solution de sulfite de sodium à 2 %. On place le tout au bain-marie à  $100^\circ$  en ayant soin d'éviter la concentration de la solution de sulfite. Après 15 minutes de séjour au bain-marie, on extrait la solution de sulfite et on renouvelle l'opération pendant 15 autres minutes.

Ce traitement est insuffisant pour séparer toute la lignine et le traitement au chlore, ainsi que le processus qui le suit doit être répété jusqu'à ce que les fibres soient d'un blanc uniforme.

Nous avons obtenu de bons résultats en utilisant des périodes de chloration successives de 20, 15, 10, 5 minutes. Lorsque toute la matière incrustante a été extraite, les fibres reçoivent un blanchiment final avec une solution de permanganate à 0,1 % — 10 cc. suffisent — et sont décolorées par une solution de  $\text{SO}_2$ . On les lave soigneusement à l'eau chaude, à l'acide acétique, à l'alcool, puis finale-

---

(1) Le creuset en alundon est évidemment plus pratique.

ment avec de l'éther. On sèche à l'étuve à  $105^{\circ}$  et le creuset est pesé.

Johnsen et Hovey (93), après l'extraction à l'alcool, chauffent la sciure au bain d'huile à  $135^{\circ}$  avec de la glycérine acétique. Ces auteurs enlèvent ainsi par hydrolyse 2 à 4 % de substances insolubles dans la chloration. Nous avons vu d'ailleurs qu'une addition d'un tiers d'acide acétique à l'alcool permettait d'extraire 1,83 % en sus. Ritter et Fleck (94) ont également proposé d'opérer par brèves périodes de chloration. Le rendement est accru en faveur de l' $\alpha$  cellulose.

### Détermination des celluloses

On place le creuset de Cooch dans un bécber et l'on recouvre de soude à 17,5 %. On porte le bécber pendant quelques minutes au bain-marie en évitant l'évaporation.

On en essore le contenu, on lave à l'eau tiède ( $35^{\circ}$ ). Après refroidissement du liquide filtré, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. On laisse reposer douze heures, puis on filtre sur un nouveau creuset (Gooch ou alundon) : avec l'amiante, la filtration est longue. On lave alors à l'eau chaude le contenu. Le premier creuset après séchage à  $105^{\circ}$  donne le poids d' $\alpha$  cellulose. Il est bon de calciner le creuset pour voir s'il n'y a pas un excès de cendres qui fausserait les résultats. Avec le second, on agit de même et on a la teneur en  $\beta$  cellulose.

En retranchant la somme  $\alpha + \beta$  du poids de cellulose initiale, on obtient le chiffre correspondant à la cellulose  $\gamma$ .

Cette méthode, dite de Cross et Bevan, est extrêmement précise, mais a l'inconvénient d'être longue à appliquer. C'est pourquoi nous avons essayé une méthode plus rapide.

## 2° Méthode au phénol (95).

Le principe est basé sur la dissolution des matières incrustantes dans le phénol à la température du bain-marie. Le mode opératoire de L. Kalb et V. Schøeller (96) est le suivant : le bois pulvérisé est passé au tamis de 60 et lessivé à l'eau et à l'acétone 80 %, puis séché à un poids constant.

On place 4 grs de sciure dans un tube à essais de  $3 \times 18$  cm avec 50 grs de phénol fondu sec et 0,1 % de son poids d'HCl. On chauffe au bain-marie à 100° pendant une heure en agitant de temps en temps. La cellulose restante est lavée à fond avec NaOH étendue, l'eau, l'acide chlorhydrique très étendu, puis séchée et pesée. La méthode n'est pas bonne pour déterminer tous les hydrates de carbone : hemicelluloses par exemple, car il y a une hydrolyse sensible.

En les dosant dans la substance initiale et dans la cellulose brute obtenue, on peut déterminer le degré d'hydrolyse.

E. Legeler (97), dans une thèse, a étudié les conditions de rendement en cellulose : il faut un phénol anhydre, 0,1 %  $H_2SO_4$ , pour obtenir de bons résultats.

L'auteur a même essayé de préparer industriellement la cellulose en arrêtant à l'aide de l'acide sulfurique la réaction au moment où 55 % du bois ont été dissous.

Cette méthode permet en éliminant le phénol de doser les matières incrustantes. L'hydrolyse a, en effet, solubilisé les polysaccharides et en une seule opération on peut avoir : la cellulose, la lignine, les hemi-celluloses. Elle peut être intéressante par sa rapidité, sa technique aisée, mais elle n'est pas assez précise pour une étude théorique. Voici par exemple les résultats que nous avons obtenus avec les deux méthodes :

*Cellulose.*

|                | Bois en gr. | Pesée  | Cellulose            |                 |
|----------------|-------------|--------|----------------------|-----------------|
|                |             |        | Soit $\frac{0}{100}$ | $\frac{0}{100}$ |
| Phénol . . . . | 2,572       | 1,188  | 46,2 %               | 37,4            |
| Chlore . . . . | 2,216       | 1,3193 | 59,6 %               | 36,2            |

Bois de 50 ans non gemmé.

La cellulose que nous préparons ainsi donne, nous l'avons vu :

- a) du furfurol par distillation avec HCl;
- b) un précipité de cuivre avec la liqueur de Felhing.

a) Nous avons donné au chapitre « Hemicelluloses » la technique selon Tollens de la transformation des pentosanes en furfurol. C'est l'« indice furfuraldehydique ».

b) Schwalbe (98) a étudié le caractère réducteur des celluloses. La partie intéressante est solidaire du traitement industriel de la cellulose lors du blanchiment.

La formation d'hydro-celluloses est préjudiciable à la qualité d'un papier, aussi a-t-il fixé en quelque sorte l'unité de mesure de cette transformation. C'est l'indice de Cuivre représenté par le nombre de grammes de cuivre réduit par 100 grammes de cellulose absolument sèche. On le détermine de la façon suivante (99) : On chauffe trois grammes de cellulose avec 100 cc de liqueur de Felhing et 300 cc d'eau sous réfrigérant pendant quinze minutes. On agite, puis on filtre, on lave à l'eau chaude. Le filtrant est dissous dans l'acide nitrique. Le Cuivre est déterminé par électrolyse. Il faut tenir compte du cuivre précipité à l'état de  $\text{Cu}_2\text{O}$  par les celluloses modifiées. Pour cela, on laisse digérer à froid 3 grs de celluloses dans 20 cc. de liqueur de Felhing. Le cuivre est déterminé encore par électrolyse et retranché du premier chiffre. Hägglund (100) dissout l'oxydure dans une solution sulfurique de sulfate ferrique et titré au permanganate de potassium le sulfate ferreux formé.

Nous pouvons ajouter aux deux indices ci-dessus la « constante de lignification ». C'est la teneur en méthoxyl- $\text{OCH}_3$  dont nous avons parlé au chapitre « Lignine » et qui donne une indication sur la pureté de la cellulose obtenue.

La présence de cellulose  $\beta$  est décelée par la transformation du  $\text{OCH}_3$  en  $\text{CH}_3\text{I}$ .

### 3° PREPARATIONS INDUSTRIELLES

La cellulose est aujourd'hui indispensable à la vie moderne et les bois constituent une grande partie des sources de cette matière première.

Ce n'est qu'au milieu du siècle dernier qu'apparaît possible l'extraction de la cellulose à partir du bois. Il a fallu attendre Mitscherlich (1876) pour avoir une méthode industrielle applicable sur une grande échelle. Et aujourd'hui l'Europe seule produit 200.000 tonnes de pates chimiques de bois par mois.

#### 1° Procédé au sulfite.

Ce procédé consiste à soumettre le bois à l'action de l'acide sulfureux ou de ses sels acides. La cuisson s'effectue dans un autoclave à haute ou basse pression suivant l'allure adoptée et pendant un nombre d'heures déterminé également par le procédé employé. Il se forme avec la matière incrustante un acide ligno-sulfonique,  $\text{C}^{40}\text{H}^{44}\text{O}^{14}\text{S}$  soluble (33).

Il est appliqué aux bois non résineux ou faiblement résineux, car l'action de  $\text{SO}_2$  sur les résines est nulle et ces dernières persistent dans la fibre sous forme de points. Liéber a trouvé que la cuisson enlevait 4 % des matières résineuses, les appareils mécaniques (cribles, levigateurs) 51.8 %, le blanchiment 15 %. D'après Johnsen, la partie soluble dans l'éther de pétrole est la cause des troubles de fabrication.

Les sapins sont généralement traités par le procédé sulfitique et on a essayé d'étendre ce procédé aux pins. Des essais sur le pin maritime ont été faits dans les Landes vers 1880 à Mios (De Naeyer et Legrand) sans résultats appréciables. L'Usine de Montfourat (Gironde) a également tenté cette fabrication (M. Château).

L'auteur avait choisi des jeunes arbres, par conséquent peu résineux.

La pâte obtenue avec 24 kilos de pâte sèche se blanchissait bien (chlorure de chaux 12 kilos %), mais elle contenait de petites particules de résines ou plutôt de résinates de chaux qui la dépréciait et rendait sa fabrication difficile au point de vue technique.

Il paraît donc nécessaire de faire subir au bois une dérésinification préalable. Pour cela, on a proposé divers traitements sanctionnés par un grand nombre de brevets (Cf. Oléorésines). Seules les possibilités pratiques empêchent le plus souvent leur application dans l'industrie. Une solution intéressante a été proposée par le brevet « C. A. Sèrlachius Aktiebolag » (101).

On utilise au début de la cuisson du bisulfite de soude, la résine est en effet soluble dans une solution de  $\text{SO}^3\text{Na H}$ , avec formation de savon sodique et départ de gaz sulfureux. Citons également le brevet Rinmann (102).

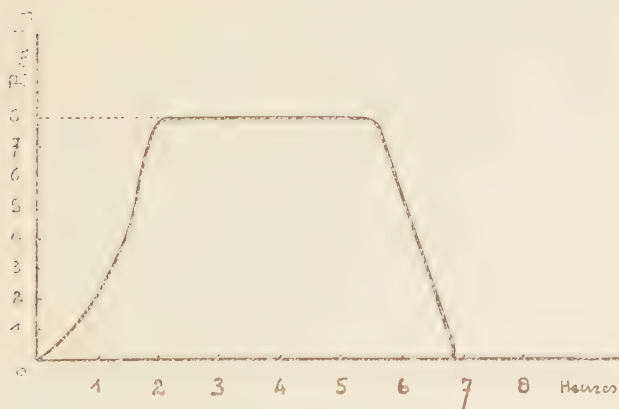
La cellulose au sulfite est moins pure que d'autres pâtes, mais meilleur marché. Sa teneur en cellulose vraie (80 à 90 %) est suffisante pour l'emploi en papeterie. Les lessives ayant servi à la cuisson ont été l'objet de nombreuses études et on a pu en faire, soit des extraits tannants, soit une source d'alcool (103) par fermentation (sans compter les sucédanés pour l'alimentation du bétail et le collage du papier).

## 2<sup>e</sup> Procédé à la soude.

Par l'action puissante de la soude, on obtient un produit plus pur et plus voisin de la cellulose : on peut ainsi faire avec de bons rendements toute la série des éthers cellulosiques. C'est le traitement classique des bois des conifères, car la soude caustique se combine avec tous les produits acides qui constituent la partie non fibreuse du bois. La réaction s'arrête quand ces matières neutralisées laissent une portion insoluble qui est la cellulose — plus ou moins pure —.

Aussi avons-nous essayé il y a quelques années, d'appliquer ce procédé au pin maritime.

Nous nous sommes servis d'un autoclave en fer d'une capacité utile de 15 litres et pouvant renfermer 2 à 2,5 kilos de bois réduits en copeaux. (Ces copeaux sont coupés dans une section transversale de bois d'un centimètre environ d'épaisseur à l'aide d'une hache à large tranchant. On fait des cou-



*Allure d'une cuisson*

pes perpendiculaires les unes aux autres de telle sorte que les copeaux fassent  $2 \times 3$  cm.). La charge est cuite pendant six heures en moyenne à une

pression variable de 6 à 8 kilos dans une solution de soude caustique (15 à 30 % d'alcali par rapport au bois) à une dilution de 60 grammes par litre. On ajoute une quantité d'eau suffisante pour entraîner l'essence de pin et telle que la liqueur contiennent 6 % d'alcali au bout de deux à trois heures. La montée en pression dure deux heures environ. Nous chauffons l'appareil à feu nu en interposant des feuillets d'amiante entre le fond de l'appareil et la flamme.

Un robinet placé à la partie supérieure permet d'échapper la vapeur dans un réfrigérant. Après la cuisson et la pâte étant encore chaude, on l'homogénéise à l'aide d'un pilon. Elle est ensuite admise à passer, dans une série de cribles, poussée par un fort courant d'eau. Le lavage et l'égouttage se font sur le dernier (toile de machine de 40) ou quelque fois on lave dans une petite pile de 5-6 litres de capacité. Le rendement se détermine alors pâte chimique (tableau 2).

Les traitements à la soude suivant le degré de cuisson permettant d'obtenir : soit la pâte « kraft » (cellulose impure à petits faisceaux de fibres) soit la pâte « facile à blanchir » (plus pure que le kraft après traitement). En effet, il y a, ou bien une petite quantité de matières incrustantes qui échappent à l'attaque de la soude, ou au contraire des produits qui sont dus à son action. Le « blanchiment » a pour but d'oxyder ces produits et de les solubiliser afin d'obtenir la « pâte blanchie » qui possède la couleur naturelle de la cellulose.

Nous avons fait usage du chlorure de chaux le plus communément employé. Les meilleurs résultats sont obtenus en plaçant la pâte à blanchir avec la quantité de solution à essayer dans un récipient en verre, agité mécaniquement. (Le blanchiment à la pile donne des produits trop colorés.)

Nous avons effectué de nombreuses cuissons en faisant varier les conditions de l'expérience : con-

centration en soude, pression, durée de cuisson. Les résultats en sont donnés au tableau II pour les plus intéressantes.

| N°  | Nature du Bois        | Soude<br>% du<br>bois sec | Teneur<br>par<br>litre<br>gr. | Pres-<br>sion en<br>kilogr. | Durée<br>après<br>montée<br>en heure | Rendl.<br>% du<br>bois sec |
|-----|-----------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| I   | Pin de 30 ans n. gem. | 20                        | 60                            | 6                           | 4 30                                 | 38.2                       |
| II  | — — —                 | 25                        | 65                            | 6                           | 4                                    | 35.6                       |
| III | — 17 ans —            | 28                        | 60                            | 6                           | 6                                    | 34.0                       |
| IV  | — 40 ans —            | 30                        | 62                            | 8                           | 6                                    | 32.7                       |
| V   | Eclaircissage... ..   | 30                        | 70                            | 8                           | 4                                    | 32.1                       |
| VI  | Eclaircissage.....    | 30                        | 67                            | 7                           | 4                                    | 34.2                       |
| VII | Eclaircissage.....    | 32                        | 67                            | 8                           | 4 à 5                                | 30.0                       |

Le rendement est très influencé par la concentration en soude et par la pression. Dans des essais que nous avons faits pour la pâte kraft, il semble que au delà de 6 kilos, la pression influe peu sur le rendement, et que le bois soit plus facile à désagréger. Comme pour l'obtention de cette pâte, ce sont surtout les propriétés physiques qui en font la bonne qualité, nous laisserons de côté la discussion des résultats que nous avons obtenus : ajoutons simplement qu'une cuisson faite avec 17 % de soude pendant quatre heures à 6 kilos a donné un rendement de 51,3 %.

Le blanchiment des pâtes obtenues s'effectue d'autant mieux que la soude employée est en excès. On observe en effet pour la cuisson V une couleur brune plus atténuée que les cuissons II ou VI. On comprend que le blanchiment soit plus aisé dans ce cas. Avec 8 % de chlore, on arrive à une teinte crème clair et un rendement de 92 % (à 40°). En acidifiant en fin d'opération et surtout en exposant au soleil on a de bons résultats (dans le premier cas au détriment du rendement).

Mais on peut dire que la durée est assez considérable, aussi avons-nous essayé, pour améliorer

la qualité de la pâte, un traitement dit procédé au sulfate.

### 3° Procédé au sulfate.

Les liqueurs ayant servi à la cuisson sont conservées afin que l'on puisse récupérer la soude. Il y a toujours une perte d'alcali et pour la compenser, au lieu de la soude, on ajoute du sulfate de soude. Pendant la calcination des résidus d'évaporation de la « liqueur noire », les matières organiques venant du bois, réduisent ce sulfate à l'état de sulfure. Ce sel qui semble une impureté est cependant un agent de cuisson, et il joue vis à vis de la cellulose un rôle avantageux, puisque le rendement est accru et la cellulose moins oxydée.

Au laboratoire, nous avons fait simplement une liqueur de cuisson synthétique renfermant une teneur en alcali réel semblable aux « liqueurs blanches » industrielles, soit :

$$\begin{array}{l} 90,0 \text{ gr. NaOH par litre} \\ 30,0 \text{ gr. Na}_2\text{S par litre} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{alcali total.} \end{array} \right.$$

20,0 gr.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  comme impureté.

Cette liqueur s'analyse très rapidement de la façon suivante :

a) 10 cc. sont titrés par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N en présence de phtaléine de phénol, soit P c.c.

b) Après changement de couleur, on ajoute du méthylorange et on continue le titrage, soit M c.c. au total employés.

c) 10 c.c. sont étendus à 100 cc. On titre 10 cc. de cette solution par l'Iode N/10. Avant le titrage, neutraliser à l'acide acétique jusqu'au changement de teinte. On se sert d'empois d'amidon comme indicateur. Soit I c.c. employés. On a :

$$\begin{aligned} M &= \text{Na}^2 \text{CO}^3 + \text{Na OH} + \text{Na}^2 \text{S} \quad 4 \times (2 P - M) = \text{Na OH} \\ P &= 1/2 \text{Na}^2 \text{CO}^3 + \text{NaOH} + 1/2 \text{Na}^2 \text{S} \quad 5,3 \times (2M - P) = \text{Na}^2 \text{CO}^3 \\ M - P &= 1/2 \text{Na}^2 \text{CO}^3 + 1/2 \text{Na}^2 \text{S} \quad (3,9 \times 1) = \text{Na}^2 \text{S} \end{aligned}$$

gr. par litre

C'est la méthode officielle américaine (Labor. Forest Products) (104). Le mode opératoire est le même que dans le cas des cuissons à la soude. Il ne faut ouvrir le robinet de départ qu'après avoir obtenu une pression de 25 kilos, à cause de la mousse abondante qui se forme.

Bois employé: 30 ans environ. Teneur en eau 15 o/o, en résine 2 05 o/o.

| Essais | Alcali total<br>o. o<br>du bois sec | Teneur<br>par litre | Pression<br>en<br>kilogram. | Durée<br>de la<br>cuisson | Rendement<br>% sur<br>le bois sec |
|--------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| I      | 17                                  | 70 gr.              | 5                           | 4 h.                      | 49,2                              |
| II     | 25                                  | 60 gr.              | 6                           | 4 h.                      | 42,4                              |
| III    | 30                                  | 60 gr.              | 6                           | 4 h.                      | 39,0                              |
| IV     | 30 05                               | 65 gr.              | 8                           | 4 h.                      | 34,8                              |
| V      | 30                                  | 65 gr.              | 7                           | 4 h. 30                   | 36,8                              |

Les rendements sont nettement meilleurs que dans le procédé à la soude. Ils sont plus élevés de 3 à 4 %. En ce qui concerne le blanchiment, celui-ci est plus facile et nous avons pu obtenir une teinte blanc crème satisfaisante avec 20 % de chlorure de chaux, soit 6,6 % de chlore.

Le kraft peut s'obtenir exactement de la même façon par le procédé au sulfate. On emploie à peu près 15 à 18 % d'alcali total.

### Récupération des liqueurs de cuisson.

La soude étant un produit coûteux, il importe de la régénérer des liqueurs noires aussi économiquement et complètement que possible, en même temps que l'on doit tirer le meilleur parti des produits dissous : résines et matières incrustantes. Il y a à l'heure actuelle plusieurs procédés :

a) La soude est régénérée par évaporation, concentration, puis combustion dans des fours spéciaux. Un mètre cube de lessive contient à peu près 850 kilos d'eau et 150 kilos de matières organiques. La chaleur fournie par la combustion des produits contenus dans un litre est de 850 calories, quantité suffisante pour l'évaporation de la liqueur (104). On récupère cette chaleur aux fours spéciaux de combustion — dans le procédé au sulfate, on ajoute ici le sulfate de soude. Puis le produit est dissous, caustifié et peut servir de nouveau à la cuisson.

b) Dans le procédé au sulfate, on fait relarguer le savon résineux impur par addition de soude fraîche. En le traitant convenablement, on le transforme en « Kiefernöl » (45 kilos pour une tonne de pâte de pin). Ce produit a fait l'objet de nombreux travaux, dont la nomenclature est donnée dans un article de Sandquist (105).

Cette huile est chargée de mercaptans à odeur désagréable, très caractéristique de ce procédé.

c) Par distillation sèche des résidus d'évaporation. Nous retrouverons dans les produits de décomposition les éléments fournis par la distillation destructive de la lignine (Cf. Chap. Lignine, tableau VI) et de la résine. A cet effet, nous avons carbonisé plusieurs kgs de résidus sodiques. Il distille d'abord des jus analogues aux pyroligneux, environ 30 % du poids de matière sèche, qui entraînent des cétones mises en évidence par la combinaison bisulfite. Au delà de 280°, l'huile commence à distiller en même temps que passe une grande quantité de gaz incondensables. On recueille 3 % de cette huile, caractérisée par sa forte odeur et sa viscosité. La soude forme avec le charbon un agglomérat très résistant.

Rinman (106) a donné une solution qui paraît

bien meilleure. Il a remarqué qu'en présence d'un excès de soude, le rendement en produits de pyrogénéation est considérablement accru. Il a déterminé « l'alcalinisation maxima » qui conduit au résultat le plus élevé. Pour cela, il ajoute aux liqueurs concentrées une certaine quantité de soude, puis de la chaux en agitant constamment. Le tout est distillé jusqu'à la température de 350°. On obtient ainsi de l'alcool méthylique, des cétones et des huiles lourdes. Nous avons essayé cette distillation au laboratoire sur une certaine quantité de produits provenant de cuisson du pin pour l'obtention de la pâte kraft, mais les produits obtenus étaient trop dilués et en trop petite quantité pour avoir des résultats positifs.

#### 4° Procédés par chloration.

Ces procédés sont dérivés des travaux de Cross et Bevan :

a) Un premier traitement alcalin enlève la résine, les graisses, un peu de lignine et rend le bois perméable au chlore.

b) Le traitement au chlore ou à l'eau de chlore suit le premier. L'halogène se fixe à la lignine selon l'équation  $RH + Cl_2 = RCl + HCl$ .

c) Un second traitement alcalin neutralise l'acide formé et dissout les composés chlorés de la lignine selon la formule  $RCl + 2NaOH = RONa + NaCl + H_2O$ .

On trouvera dans « Chimie et Industrie » le détail du mode opératoire du procédé Cataldi (107) au chlore gazeux et du procédé De Vains (108) à l'eau de chlore. Ces deux méthodes sont maintenant employées par l'industrie. Elles sont très séduisantes du fait qu'elles se rapprochent de la Méthode de Cross et Bevan qui donne le maximum de rendement (Soude 36 %; C. et B. 58 %).

Une étude très complète sur l'utilisation possible du pin maritime par l'industrie papetière a été faite par M. Jaffard (109) et contient de nombreux renseignements techniques sur cette question résultant de très sérieux travaux de laboratoire. Les pins américains ont été étudiés par les chimistes du « U.S. Department Of Agriculture » = le pinus palustris par H.E. Surface et R.E. Cooper (110) le pinus taeda par S.D. Wells (111). Ils en ont conclu l'utilisation pratique par les procédés alcalins.

#### 4° Teneur en celluloses du pin maritime.

Le dosage de la cellulose a été fait par la méthode de Cross et Bevan, ainsi que nous l'avons décrite. Les échantillons moyens proviennent de sections transversales de 1 cm. d'épaisseur, exemptes de nœuds et d'écorce.

| Nature de l'essai          | Bois pesé | CELLULOSE |      |                |      |               |      | Calculé | %    |
|----------------------------|-----------|-----------|------|----------------|------|---------------|------|---------|------|
|                            |           | Pesée     | %    | Pesée $\alpha$ | %    | Pesée $\beta$ | %    |         |      |
| Aiguilles . . . .          | 2,6466    | 1,2834    | 48 5 |                |      |               |      |         |      |
| Branches (d=10 cm) . . . . | 2,1254    | 1,221     | 57,3 | 0,776          | 36,4 | 0,102         | 4 70 | 0,243   | 16,1 |
| Bois 17 a. n. g. (1)       | 2,7745    | 1,5034    | 55   | 0,952          | 34,6 | 0,101         | 3 61 | 0,450   | 16 1 |
| — 30 ans n. g.             | 4,883     | 2,652     | 54 4 |                |      |               |      |         |      |
| — 50 ans g. . .            | 2,219     | 1,3193    | 59 6 |                | 37,4 |               |      |         |      |
| — 50 ans n. g.             | 1,796     | 1,002     | 55 6 | 0,672          | 37,4 | 0,112         | 6,24 | 0,197   | 10,5 |
| — d'aubier.                | 5,489     | 3,088     | 56 1 | 1,927          | 35,1 | 0,363         | 6,6  | 0 818   | 14,9 |
| — de cœur (2)              | 3,573     | 1,912     | 53 5 | 1,072          | 30,0 | 0,576         | 16,1 | 0 289   | 6 6  |
| — de cœur . .              | 1,835     | 0,976     | 52 6 | 0 670          | 37,1 | 0,171         | 9,35 | 0 114   | 6 33 |
| — 60 ans n. g.             | 2,820     | 1,589     | 56 2 |                |      |               |      |         |      |

Le pin maritime contient 55 à 56 % de cellulose totale, 35 % de cellulose  $\alpha$  6 de  $\beta$ , 14 de  $\gamma$ . La cellulose  $\gamma$  étant peu résistante à l'action des

(1) n. g. veut dire non gemmé.

(2) Il y a eu des troubles de filtration.

alcalis, il y a 41 % de cellulose plus stable. Ce chiffre concorderait sensiblement avec le résultat des traitements dans le procédé au sulfate.

Dans le procédé à la soude pure, le rendement de 35 % est voisin de la teneur en cellulose. Il semble donc que l'addition de sulfure accroîtrait le rendement en conservant la cellulose par exemple. Cette hypothèse concorde bien avec nos résultats. Le bois de cœur est riche en cellulose normale, ce qui est conforme avec les théories botaniques, de même que l'aubier fournit un produit riche en hémicelluloses.

Comparaison avec les autres conifères :

| Nom de l'arbre          | Cellulose % | Dans la Cellulose |               |         |          | Humid. % |
|-------------------------|-------------|-------------------|---------------|---------|----------|----------|
|                         |             | Pentosanes        | $\alpha$ Cel. | $\beta$ | $\gamma$ |          |
| <i>Pinus ponderosa</i>  | 57,41       | 6,82              | 62,1          | 10,5    | 30,1     | 6,42     |
| — <i>Monticola</i>      | 58,51       | 5,96              | 64,62         | 16,32   | 19,06    | 7,68     |
| — <i>Palustris</i> ...  | 58,48       | 7,71              |               |         |          | 0,37     |
| — <i>Strobus</i> ...    |             |                   |               |         |          |          |
| — — cœur.               | 54,25       | 6,81              | 54,56         | 17,47   | 27,97    | 3,90     |
| — — aubier              | 50,23       | 7,12              | 57,29         | 22,42   | 19,29    | 2,92     |
| <i>Picea canadensis</i> | 61,85       | 9,63              |               |         |          | 0,31     |
| — <i>excelsa</i> ...    | 66,99       | 6,5               |               |         |          | 13,87    |
| <i>Pinus sylvestris</i> | 53,27       |                   |               |         |          | 12,87    |
| — <i>maritima</i>       | 55,2        | 6,6               | 63,2          | 10,8    | 26,0     | 0        |

Le pin maritime est très voisin des conifères américains, mais il est moins riche en cellulose que les sapins.

## 5° Caractères des produits obtenus.

La cellulose du pin maritime se présente en paquets de fibres qu'une opération mécanique sépare.

Vue au microscope, on peut distinguer des « fenêtres » dans les trachéides, ainsi que les ponctuations aréolées. (Microphotographies ci-contre).

La longueur moyenne des fibres est de 3 mm. environ, la largeur 0,04. D'après M. Jaffard (op. cit.)  $L = 3,6$  mm.  $l = 0,043$  mm. Le pouvoir feutrant est de 84.

Au point de vue chimique, on peut résumer les caractères de la cellulose de pin dans le tableau suivant :

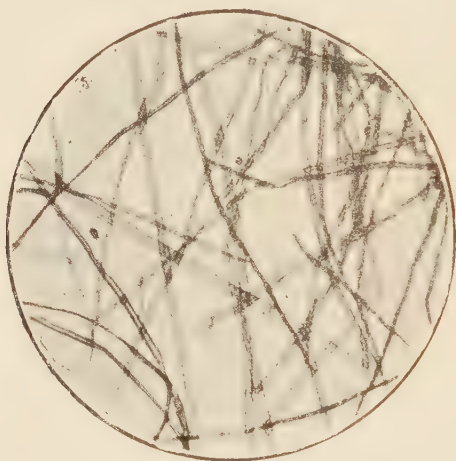


Fig. 1 G = 32

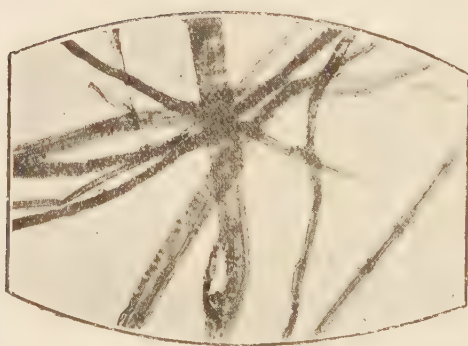


Fig. 2 G = 100

|                                      | CELLULOSES PRÉPARÉES |           |                          |
|--------------------------------------|----------------------|-----------|--------------------------|
|                                      | au chlore            | au phénol | à la soude<br>(blanchie) |
| Composition centésimale              | C = 43,7             | H = 6,04  | O = 50,2                 |
| Cendres %                            | 0,87                 | 0,83      | 1,504                    |
| Indice furfuraldéhyque en pentosanes | 6,55                 | 5,8       | 5,8                      |
| Indice de cuivre                     |                      |           | 3,73 <sup>1</sup>        |
| Indice méthoxylique                  | 1,9                  | 1,72      |                          |
| $\alpha$ Cellulose %                 | 63,2                 | 72,8      | 88,7                     |
| $\beta$ » %                          | 10,8                 | 12,3      | 8,2                      |
| $\gamma$ » %                         | 26,0                 | 14,9      | 5,1                      |

*Conclusion.* — La cellulose du pin maritime peut être considérée comme un produit de bonne qualité. Le rendement en poids est inférieur à celui du sapin, à cause des hémicelluloses et de la résine, mais il est probable qu'au mètre cube, celui-ci doit être meilleur, le bois gemmé ayant une densité assez forte.



(1) Cet indice élevé est dû à une action trop énergique de l'agent de blanchiment.



## CONCLUSION

Pour l'analyse chimique du bois de pin maritime nous avons classé ses constituants par ordre d'importance croissante au point de vue structure cellulaire, le terme final étant la cellulose.

### **Relations entre les hemi-celluloses, la cellulose et la lignine.**

D'après Klason (112) la genèse de ces éléments pourrait s'expliquer ainsi : l'aldéhyde formique produite par la réduction chlorophyllienne du gaz carbonique se condense pour donner des sucres et ultérieurement la cellulose. Les pentoses viennent des hexoses par oxydation et perte de  $\text{CO}_2$ . Ceux-là par polymérisation donnent les pentosanes. Deux molécules de pentoses peuvent, d'après l'auteur, réagir l'une sur l'autre pour former l'alcool coniferylque dans le cambium. Cet alcool ou les diphenols correspondants se transforment par oxydation en aldéhyde et en acide tannique. L'acide va vers l'écorce pour former le tanin, l'aldéhyde vers le bois pour donner la lignine.

Nous avons trouvé :

|                           | Tanins | Lignine |
|---------------------------|--------|---------|
| Pour l'écorce . . . . .   | 2,54 % | 52,2 %  |
| Pour le bois de cœur .... | 2,0 %  | 33,2 %  |

(Analyses effectuées sur une même section trans-

versale contenant : écorce 10 %, aubier 30 %, cœur 50 %).

Si l'on juge que les pentoses sont l'origine de la lignine et des tanins, on doit en conclure à une séparation moins spécifique que ne l'indique Klason entre le bois parfait et l'écorce.

Si l'on compare les résultats obtenus avec le bois d'aubier et le bois de cœur, on remarque que le premier est plus riche en lignine, en tanins, en pentosanes, en cellulose  $\alpha$ , le seconde en produits d'hydrolyse, en cellulose totale. L'aubier renferme donc plus de produits en  $C^6$ , le cœur davantage de pentosanes. Il y a formation de sucres en  $C^5$  à partir de corps en  $C^6$  à mesure que l'arbre vieillit. D'autre part, nous trouvons dans le bois parfait une teneur plus forte en « résines d'alcool » (alcool coniférylique ?). Si l'on admet que cet alcool est un terme de transition entre pentosanes et lignine, il y a accord avec les théories de Klason.

|                    | Pentosanes % | Résines d'alcool % |
|--------------------|--------------|--------------------|
| Bois d'aubier..... | 10.2         | 2.43               |
| Bois de cœur.....  | 11.2         | 4.03               |

### Calcul des proportions des divers constituants.

Nous avons obtenu les résultats suivants pour un bois âgé de 50 ans (échantillon moyen d'une section horizontale) :

| Teneur en :           | Cellulose totale | Cellulose |         |          | Lignine | Pentosanes | Méthylpentoses | Oléorésines | Extrait aqueux | Cendres |
|-----------------------|------------------|-----------|---------|----------|---------|------------|----------------|-------------|----------------|---------|
|                       |                  | $\alpha$  | $\beta$ | $\gamma$ |         |            |                |             |                |         |
| o/o . . . . .         | 54.04            | 37.4      | 6.24    | 10.4     | 31.2    | 8.82       | 1.14           | 3.5         | 15.4           | 0.68    |
| Cendres . . . . .     |                  |           |         |          |         |            |                |             |                | 0.68    |
| Oléorésines . . . . . |                  |           |         |          |         |            |                |             |                | 3.50    |

*A Reporter* . . . . . 4.18

|                                                |                         |       |
|------------------------------------------------|-------------------------|-------|
|                                                | <i>Report</i> . . . . . | 4,18  |
| Lignine. La lignine brute (31,2 %) contient    |                         |       |
| 2,3 % de pentosanes, soit 0,69 % du            |                         |       |
| bois, il reste donc . . . . .                  |                         | 30,51 |
| Cellulose $\alpha + \beta$ . . . . .           |                         | 43,64 |
| Pentosanes . . . . .                           |                         | 8,82  |
| Hexosanes. Dans la cellulose $\gamma$ ou hemi- |                         |       |
| cellulose (10,4 % du bois) nous avons          |                         |       |
| 3,7 % de pentosanes. (La cellulose             |                         |       |
| contient 6,6 % de son poids de pento-          |                         |       |
| sanes, soit 3,7 % du bois). Il reste           |                         |       |
| donc 6,7 % d'hexosanes. Une partie             |                         |       |
| des hexosanes échappe à la détermi-            |                         |       |
| nation par la méthode de Cross et              |                         |       |
| Bevan. La totalité se trouve dans l'ex-        |                         |       |
| trait aqueux qui contient : ces hexo-          |                         |       |
| sanes, 2,12 % de pentosanes, et 2,27 %         |                         |       |
| de lignines. La teneur du bois en hexo-        |                         |       |
| sanes est donc . . . . .                       |                         | 11,01 |
| La méthylpentosane ne doit pas en-             |                         |       |
| trer en ligne de compte, car elle se           |                         |       |
| trouve partie avec la cellulose, partie        |                         |       |
| avec les hexosanes                             |                         |       |
| Total . . . . .                                |                         | 98,16 |

Le complément à 100 ayant échappé à l'analyse est représenté par des corps très résistants aux agents chimiques : probablement des hexosanes comme l'amidon peu sensible à l'hydrolyse aqueuse. Comme les analyses ne peuvent s'effectuer sur la même prise d'essais (lignine, pentosanes), ce résultat n'est pas surprenant.

On peut donc donner pour le bois de pin maritime étudié, la composition centésimale suivante (dans une forme analogue à celle de Schwalbe et Becker (113) :

| Teneur en : | Oléorésines<br>Cires | Cendres | Pentosanes<br>totales | Hexosanes | Lignine | Cellulose<br>$\alpha$ et $\beta$ |
|-------------|----------------------|---------|-----------------------|-----------|---------|----------------------------------|
| ‰           | 3.50                 | 0.68    | 8.82                  | 13.28     | 30.51   | 43.21                            |

La méthode idéale d'analyses serait celle qui éliminerait d'abord les pentosanes et les hexosanes, puis la lignine. La méthode au phénol modifiée convenablement, permettrait d'arriver peut-être à ce résultat.

Nous n'avons pas cherché dans ce travail, à construire ou confirmer des hypothèses quant à la constitution des bois de conifères en général ou du pin maritime en particulier. Nous avons plutôt essayé de fixer et de préciser les méthodes d'analyses qui conviennent à ce bois, et de donner des résultats concrets sur sa teneur en principes élémentaires. Ceux-là doivent, tel est notre but, répondre à un intérêt pratique et nous espérons qu'ils intéresseront les industries chimiques du bois : fabrications de la cellulose, de l'alcool éthylique (114), distillation pyrogénée, extraction des matières tannantes.

De plus, nous nous sommes efforcés d'édifier une base utile aux chercheurs que ce sujet, un peu négligé, du chimisme des bois pourrait tenter. Nous serons heureux si plus tard quelques noms français prennent place dans le rang des savants étrangers qui ont augmenté l'état de nos connaissances sur cette question.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- 1 SCHORGER : *Bulletin Institut du Pin, Bordeaux*, N<sup>os</sup> 14, 15, 16 (1925).
- 2 FLICHE et GRANDEAU : *Ann. Phys. Chim.*, 4-XXIV et 5-II.
- 3 PICHARD : *C. R. Ac. Sc.*, 126 (1882).
- 4 G. BERTRAND : *Ann. Inst. Pasteur* (1922), 36, 232.
- 5 KÖHLER : *Mon. Scient.*, IV, 87 (1914).
- 6 BEAUDRIMONT et DELBOS : *C. R., Soc. Sc. Phys. Nat.*, Bordeaux, IX, 2.
- 7 STERN : *Ch. Z.*, (1894), p. 1853.
- 8 *Congrès de la répression des fraudes* (1909).
- 9 RITTER et FLEECK : *Journal Ind. Engée. Chem.*, 14, 11, 1050 (1922).
- 10 GRIMAL : *C. R. Ac.*, CL, XIV (1907), 634.
- 11 *Bulletin de l'Institut du Pin, Bordeaux* (1925).
- 12 TEEPLE : *J. Am. Chem. Soc.*, XXX, 412 (1908).
- 13 TIEMAN et SCHMIDT : *Ber.*, XXVIII (1781).
- 11 WALLACH : *Ann. Chem.* (1891), CCL, XIV.
- 15 TH. GAMBLE : *Naval-Store History* (Savannah) (1924), 237.
- 16 SHERWOOD : *Industrie des Produits résineux* (trad. Mlle Barraud, Féret, 1922).
- 17 G. AUSTERWEIL : *Gewinnung und verarbeitung von Harz*.
- 18 ARIES : *B. F.*, N<sup>o</sup> 548, 149.
- 19 SCHWALBE : *D. R. P.*, 309, 555.
- 20 BENSON et BENNETT : *J. Ind. Eng. Chem.* (1922), t. 9, p. 307.
- 21 M. KLARR : *Emplois chimiques du bois* (trad. Gauthier).
- 22 G. DUPONT : *Distillation du bois*, Leauté, édit. p. 158.
- 23 VEZES et DUPONT : *Résines et essences*, Baillières, édit., 365.
- 24 ASCHAN : *Mon. Soc.*, 1<sup>er</sup> avril 1910.
- 25 DE CHALMOT : *Am. Chem. Journal*, t. 16, p. 224.
- 26 KRUGGER : *Inaug. Dissert. Gottingen* 1895.

- 27 WELBEL, MANN, TOLLENS : *Ch. Z.*, 21, 2.
- 28 ABDERHALDEN : *Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethode*.
- 29 NEUBERG et WOHLGEMUTH : *Zeit. physiol. Chem.*, XXXV-31.
- 30 TOLLENS et BROWNE : *Ber.*, 1462.
- 31 NEUBERG et MAYEN : *Zeit. physiol. Chem.*, XXIX 256, XXXII, 529.
- 32 LOBRY DE BRUYN : *Trav. Chim. Pays-Bas*, XV, 226.
- 33 KLASON : *Contribution à la Chimie du bois de pin*, (trad. G. Dupont-Feret, Bordeaux).
- 34 PROCTER : *Leather industries laboratory book*, p. 105, Shake-Method, Collegium (1902) p. 77.
- 35 L. MEUNIER et E. SCHELL : *Essais des matières premières II. Ecole franç. de Tannerie*, Lyon.
- 36 STIASNY : *Collegium* (1912), p. 484 et (1911) p. 323, *Ann. Ch. Analyt.* (1907).
- 37 NIERENSTEIN : *Bull. Soc. Chim.*, 4, 2, 267 et *Coll.* 330 (1906).
- 38 KLASON et FAGERLIND : *Arki. f. Kemi.*, A., 2 (1907).
- 39 CLEVE VON EULER : *Cellulose Chemie*, 4-1-11 (1923).
- 40 KLASON : *Cellulose Chemie*, 4-4 (1924).
- 41 H. MULLER : *Hofmanns Ber. ù, die Entwickl. d. Chem.*, Ind. III, 27 (1877 et *Die Pflanzenfaser*).
- 42 SCHULZE : *Jahresb. d. Chem.* (1857) 491.
- 43 WISLICENUS : *Koll. Zt. schr.* 27, 209 (1920).
- 44 EULER : *Cellulose Chem.*, 4-1-21 (1923).
- 45 KLASON : *Cellulose Chem.*, 4-81 (1923).
- 46 KÔNIG : *Pap. Ztg.*, 34, 461 (1910).
- 47 WILLSTATER : *Ber.*, 46, 240 (1913).
- 48 DANGEVILLE : *D. R. P.*, 11836 (1880).
- 49 KÔNIG : *Landw. Vers. Stat.*, 65-55 (1906).
- 50 LEGELER : *Cellulose Chem.*, 4-61 (1923).
- 51 SCHMIDT : *Ber.*, 56-23 (1923).
- 52 KARRER : *Helv. Chim. Act.*, 4, 700 (1921).
- 53 KÔNIG : *Ber.*, 40, 4190 (1907).
- 54 PASCHKE : *Cellulose Chemie III*, 19 (1922).
- 55 BECKMANN et LIESCHE : *Zeit. Angew. Chem.*, 34, 285 (1921).
- 56 FISCHER et TROPSCH : *Abh. Kohle*, 6, 279 (1921).

- 57 CROSS, BEVAN et SINDAL : *Wood Pulp and its Uses* (London) p. 63.
- 58 DORE : *Journal Ind Engeen. Chem.*, 12 (1920) 475.
- 59 RITTER : *Journ. Ind Engeen. Chem.*, 14, 1050 (1922)
- 60 ZIEZEL : *Mon. für Chemie*, 6, 989 (1885).
- 61 HESSE : *Ber.*, 39, 1142 (1906).
- 62 WEYL : *M. C. O.* t. III, 2, 575.
- 63 HAGGLUND : *Cellulose Chemie*, 4, 73 (1923).
- 64 HEUSER : *Cellulose Chemie*, 4, 21 (1923).
- 65 KURSCHNER : *Natur-Produkte*, t. 36, 42 (1923).
- 66 CHALMOT, FLINT, TOLLENS : *Ber.*, 25, 2912.
- 67 FISCHER et SCHRADER : *Abh. Kohle*, 4, 13 (1919).
- 68 FISCHER et SCHRADER : *Abh. Kohle*, 5, 106 (1921).
- 69 HEUSER et SKIOLDERBRAND : *Zeit. ang. Chem.*, 32, 1, 41 (1919).
- 70 PICTET : *Helv. Acta VI*, 627 (1923).
- 71 KALB et JONASS : *Zeit. Ang. Chem.* 34, 289 (1920).
- 72 HONIG : *Monatsch f. Chem.*, 41, 221 (1920).
- 73 CLEVE VON EULER : *Cellulose Chemie II*, 128, (1921)
- 74 SCHRAUTH : *Zeit. Angew. Chem.* 36, 149 (1923).
- 75 MAQUENNE : *Les sucres et leurs principaux dérivés*, Beranger édit.
- 76 SHERRARD : *Am. Chem. Soc.* 45, 1008.
- 77 PERSOZ et BELTZER : *Les matières cellulosiques et leurs dérivés*.
- 78 GREEN : *Z. Farben u. Textil Chem.*, 3, 97 (1904).
- 79 IRVINE : *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 41 (1922).
- 80 SCHWALBE : *Ber.* (1904), 40, 1347.
- 81 CROSS et BEVAN : *Z. Ange. Chem.*, 19 2101 (1906).
- 82 CROSS et BEVAN : *Researches on Cellulose*, London (1911), page 76.
- 83 SCHULZE et HENNEBERG : *Ann.*, 146, 130 (1868).
- 84 HOFFMEISTER : *Landw. Jahrb.*, 17, 240 (1888).
- 85 H. MULLER : Hoffmann, III, 27 (1877).
- 86 CROSS et BEVAN : *Cellulose*, London (1895).
- 87 KONIG : *Z. Nahr. Genussm.* I, 8 (1898).
- 88 SCHWALBE : *D. R. P.*, 204, 460.
- 89 ZEIZEL : *Ber.*, 35, 1252 (1902).
- 90 BUHLER : *Chem. Ind.*, 138 (1903).
- 91 SCHMIDT : *Ber.*, 54, 3241 (1921).
- 92 RENKER : *Bestimmungs method. der Cellulose* (1910).

- 93 JOHNSEN et HOVEY : *Pulp et Pap. Mag. Can.* XVI, 35 (1918).
- 94 RITTER et FLEECK : *Ind. Engee. Chem.*, 16, 2, 147.
- 95 BUHLER : *Chem. Ind.* (1903), 138.
- 96 KALB et SCHÖELLER : *Cellulose Chem.* IV, 5 (1923).
- 97 LEGELER : *Cellulose Chem.*, IV, 7 (1923).
- 98 SCHWALBE : *Ber.* (1907), 40, 1347.
- 99 SCHWALBE : *Zeit. angew. Chem.*, 1910, 23-924, et 1914, 27-567.
- 100 HAGGLUND : *Pap. Fabrik.* (1919), Ap., 303.
- 101 SERLAKIUS : *B. Norv.*, 29, 290.
- 102 RINMANN : *Bull. Ind. B. F.*, 27 mars 1924 (*Bull. Inst. Pin.*, n° 9).
- 103 HEDALEN : *Pulp. et Pap. Mag. Can.*, 176 (1916).
- 104 ED. SUTERMEISTER : *Chemistry of Pulp and Paper Making* (Wiley-N-Y), p. 152 et 135.
- 105 SANDQUIST : *Z. Angew. Chem.*, 78 (1922).
- 106 RINMAN : *B. F.*, N° 441.186 (1912).
- 107 POMILIO : *Chimie et Industrie*, V, 3 (1922).
- 108 DE PERDIGUIER : *Chimie et Industrie*, VII, 2 (1922).
- 109 M. JAFFARD : *Le Papier* (1923), 1, 2, 3 (et suivants).
- 110 SURFACE et COOPER : *Bull. U. S. Dép. Agricult.*, 72, (1914).
- 111 R. COOPER : *Bull. U. S. Dép. Agricult.*, 24. nov. (1920).
- 112 KLASON : *Ber.*, 52, 1864; 55, 448.
- 113 SCHWALBE et BECKER : *Zeit. ang. Chem.*, t. 32 (1919), p. 229. (*Vid. ci-inclus*, N° 22, p. 12.)
- 114 A. RICHARD : *La production de l'alcool éthylique à partir du bois* (Féret, Bordeaux).  
 BEAUVÉRIE : *Le Bois* (Gauthier Villars).  
 TOLLENS et BOURGEOIS : *Les hydrates de carbone* (Vicq et Dunod).  
 CROSS et BEVAN : *Cellulose*, London (1918).  
 SCHWALBE : *Die Chemie der Cellulose*, Berlin (1911).  
 G. WITHAM : *Modern Pulp and Paper Making* (N. Y. U. S. A.).

VU :  
*Le Doyen.*  
 P. COUSIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :  
*Le Recteur de l'Académie.*  
 Bordeaux, le 24 octobre 1925.  
 F. DUMAS

2<sup>e</sup> THÈSE

---

ISOTOPIE ET ISOTOPES



## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                              | Pages. |
|----------------------------------------------|--------|
| Introduction .....                           | 9      |
| L'Eau .....                                  | 13     |
| Les Matières minérales .....                 | 15     |
| Oléo-résines .....                           | 19     |
| Hemicelluloses et produits d'hydrolyse ..... | 43     |
| La Lignine .....                             | 63     |
| Celluloses .....                             | 77     |
| Conclusion. ....                             | 99     |
| Bibliographie. ....                          | 103    |







